



Amândio Filipe Santos Menino

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

Otimização de resistências mecânicas do cimento com base nas suas características químicas e mineralógicas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Célia Lopes dos Santos, Eng.^a Química, CMP, SA, Maceira

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor auxiliar, FCT-UNL, Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Susana Filipe Barreiros, FCT-UNL, Lisboa

Arguente: Eng.^a Diana Lara Tavares Ferreira Matos Correia, Secil, Outão

Vogal: Eng.^a Célia Lopes dos Santos, CMP, SA, Maceira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2015



Amândio Filipe Santos Menino

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

Otimização de resistências mecânicas do cimento com base nas suas características químicas e mineralógicas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Célia Lopes dos Santos, Eng.^a Química, CMP, SA, Maceira

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor auxiliar, FCT-UNL, Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Susana Filipe Barreiros, FCT-UNL, Lisboa

Arguente: Eng.^a Diana Lara Tavares Ferreira Matos Correia, Secil, Outão

Vogal: Eng.^a Célia Lopes dos Santos, CMP, SA, Maceira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2015

Copyright

Otimização de resistências mecânicas do cimento com base nas suas características químicas e mineralógicas

Eu, Amândio Filipe Santos Menino, declaro que:

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Quero agradecer a todas as pessoas e entidades que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, entre estas:

O docente, e co-orientador, Mário F.J. Eusébio, pela prontidão, preocupação e acompanhamento.

A minha orientadora de tese, Eng.^a Célia L. Santos, pela cedência de material informativo, disponibilidade, paciência e pela palavra encorajadora dita nos momentos certos.

A CMP – Cimentos Maceira e Pataias, SA, pela autorização para execução da minha dissertação nas suas instalações na fábrica de Maceira.

A Eng.^a Bernardina Pós de Mina, pelo acompanhamento, parecer e interesse demonstrado no meu trabalho.

O Eng.^o Paulo Vidas, que incentivou e ajudou na gênese do meu trabalho.

A equipa de trabalho dos laboratórios de controlo de qualidade da Secil de Maceira, entre eles, Nuno Silva, António Santos, Carlos Tavares, Rui Coelho e Lino Medeiros, um muito obrigado pela boa disposição, partilha de conhecimento e incentivo.

Este capítulo da minha vida é de facto muito importante, mas há muitos outros que pretendo, e outros mais que já vivi, que não o poderiam ter sido, sem a presença dos meus queridos familiares e amigos. À minha querida e companheira Mariline, a ti dedico esta vitória.

A todos o meu sincero obrigado!

Resumo

Atualmente o cimento é dos materiais de construção mais utilizados, com vasta gama de aplicações e alvo de estudos de exploração do máximo das suas propriedades. Dentro dos requisitos, cada vez mais diversificados e exigentes, torna-se importante potencializar algumas propriedades destes ligantes hidráulicos, capacitando-os nas suas propriedades, uns num curto espaço de tempo, outros a longo prazo. Estes desenvolvimentos proporcionam a redução de custos no processo produtivo deste material, adaptando-o a cada situação específica de utilização assegurando a sua conformidade.

O intuito deste trabalho relaciona-se com a exploração de características que proporcionam o desenvolvimento das resistências mecânicas à flexão e compressão do cimento, em estado endurecido, otimizando-as. Neste sentido foram realizados ensaios que visam averiguar a influência da mineralogia, teor em SO_3 e fases mineralógicas do C_3S , nas referidas resistências, mantendo-se constantes fatores com capacidade de interferência na avaliação.

Para a realização dos ensaios propostos foram colhidos clínques com características mineralógicas distintas. Produzidos os cimentos, efetuada a sua caracterização química e física, foram realizados provetes das amostras, e posteriormente, sujeitos a ensaios mecânicos de resistência à flexão e compressão, aos 2, 7 e 28 dias de hidratação.

Os resultados dos ensaios desta investigação conduziram ao melhor entendimento das influências aqui estudadas, permitindo identificar características passíveis de ajuste, no sentido de majorar as resistências mecânicas. Assim, pode identificar-se que dependendo da idade a que se pretende maximizar estas resistências, o teor mineralógico, em C_2S e C_3S , é um fator importante mas não prescinde da análise das fases mineralógicas, M1 e M3, que proporcionam diferentes velocidades de reação de hidratação, e por conseguinte diferentes ganhos nas resistências. Retira-se também deste estudo que o SO_3 tem interferência nas velocidades referidas, acelerando-as ou não, dependendo do seu teor nos cimentos. Finalmente se conclui, pelo estudo efetuado, que não é possível obter-se um cimento que comparativamente a outros, controlando-se as suas características, seja o mais resistente em idades iniciais e finais, conseguindo-se apenas uma em detrimento da outra.

Palavras-chave: cimento, ligantes hidráulicos, resistências mecânicas, flexão, compressão, mineralogia, SO_3 , C_3S , clínquer, C_2S , M1, M3 e hidratação.

Abstract

Currently, cement is one of the most widely used building materials, with a wide range of applications and studies are being carried out to maximize the exploitation of its properties. In light of the increasingly diverse and demanding requirements, it becomes important to enhance certain properties of these hydraulic binders, enabling them in their properties, some in the short term and others in the long term. These developments make it possible to reduce costs in the production process of this material, adapting it to the particular circumstances of use and ensuring its compliance.

The purpose of this work is related to the exploitation characteristics which foster the development of the cement mechanical resistance to bending and compression in the hardened state while optimizing them. Therefore, trials were performed to determine the effect of mineralogy, SO_3 content and mineralogical phases of C_3S in the abovementioned resistances while maintaining factors which could interfere with the evaluation unchanged.

In order to carry out the proposed trials, clinkers with different mineralogical characteristics were collected. After the cements were produced and their chemical and physical characterization was done, specimens test pieces were prepared, and afterwards subject to mechanical testing of flexural strength and compression at 2, 7 and 28 days of hydration.

The test results reached with this research have led to a better understanding of the influences studied herein, allowing for the identification of features which may be adjusted in order to increase mechanical resistance. Thus, it can be stated that depending on the age at which one wishes to maximize this resistance, the mineral content in C_2S and C_3S is an important factor, but does not obviate the analysis of the mineralogical phases, M1 and M3, that provide different rates of hydration reaction, and, therefore, different gains in terms of resistance. From this study it can also be concluded that SO_3 interferes with these speeds, accelerating them or not, depending on its content in the cement. Finally, from this study it can be concluded that it is not possible to produce a cement which compared to other, by controlling its characteristics, is the most resistant in the initial and final ages, achieving only one over the other.

Keywords: cement, hydraulic binders, mechanical resistance, bending, compression, mineralogy, SO_3 , C_3S , clinker, C_2S , M1, M3 and hydration.

Índice

Copyright	XI
Agradecimentos.....	VII
Resumo	IX
Abstract	XI
Índice	XIII
Índice de Figuras	XVII
Índice de Tabelas	XIX
Lista de Abreviaturas.....	XXI
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivos.....	1
1.3 Metodologia do Trabalho.....	2
1.4 Estrutura da Dissertação	3
2 Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Processo de Fabrico de Cimento	5
2.2 Constituição do Cimento Portland.....	8
2.2.1 Clínquer de cimento Portland	9
2.2.1.1 Alite ou silicato tricálcico (C_3S).....	12
2.2.1.2 Belite ou silicato bicálcico (C_2S).....	13
2.2.1.3 Aluminato tricálcico (C_3A).....	13
2.2.1.4 Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF)	14
2.2.1.5 Cal livre (CaO).....	14
2.2.1.6 Periclase (MgO).....	15
2.2.1.7 Álcalis (Na_2O e K_2O).....	15
2.2.2 Gesso ($CaSO_3$).....	15
2.3 Hidratação do cimento	16
2.4 Fatores com influência nas resistências mecânicas do cimento	21
2.4.1 Mineralogia do cimento	21
2.4.2 Sulfatos.....	24

2.4.3	Álcalis	24
2.4.4	Finura do cimento.....	25
3	Materiais e Métodos Experimentais.....	27
3.1	Metodologia Experimental.....	27
3.2	Matérias-Primas utilizadas	28
3.2.1	Clínquer	28
3.2.2	Gesso	29
3.2.3	Areia	29
3.2.4	Água	29
3.3	Preparação das amostras de cimento.....	29
3.3.1	Moagem.....	30
3.3.2	Formulação de cimentos com diferente composição em C_3S e C_2S	30
3.3.3	Formulação de cimentos com diferente teor em SO_3	31
3.3.4	Formulação de cimentos com diferente teor de fase monoclinica M1 do C_3S	31
3.4	Ensaio de análise e caracterização.....	32
3.4.1	Análise por Fluorescência e Difração de Raio-X	32
3.4.2	Determinação da massa volúmica	33
3.4.3	Determinação da Finura.....	34
3.4.3.1	Método de Blaine (Determinação da superfície Específica)	34
3.4.3.2	Método de peneiração por jato de ar (Determinação da granulometria)	36
3.5	Preparação de Provetes.....	36
3.5.1	Amassadura (Misturador).....	37
3.5.2	Moldagem e Compactação	38
3.5.3	Acondicionamento dos provetes de teste	39
3.6	Determinação de Resistências Mecânicas	40
3.6.1	Ensaio de Resistência à Flexão	40
3.6.2	Ensaio de Resistência à Compressão	41
4	Apresentação e análise de resultados.....	43
4.1	Clínquer	43
4.1.1	Caracterização Química	43
4.1.1.1	Análise química por FRX.....	43
4.1.1.2	Análise mineralógica por DRX	44

4.2	Gesso	45
4.2.1	Caracterização geral do gesso.....	45
4.3	Cimentos	45
4.3.1	Estudo da influência da mineralogia nas resistências mecânicas	46
4.3.1.1	Caracterização Química por FRX	46
4.3.1.2	Caracterização mineralógica por DRX	47
4.3.1.3	Caracterização Física.....	48
4.3.1.4	Determinação das resistências mecânicas	51
4.3.2	Estudo da influência do teor em SO ₃ nas resistências mecânicas	52
4.3.2.1	Caracterização Química por FRX	53
4.3.2.2	Caracterização mineralógica por DRX	53
4.3.2.3	Caracterização Física.....	54
4.3.2.4	Determinação das resistências mecânicas	55
4.3.2.5	Resistência à Compressão	56
4.3.3	Influência da fase mineralógica M1 do C3S nas resistências mecânicas	58
4.3.3.1	Caracterização Química por FRX	58
4.3.3.2	Caracterização mineralógica por DRX	58
4.3.3.3	Caracterização Física.....	59
4.3.3.4	Resistência à Flexão	60
4.3.3.5	Resistência à Compressão	61
5	Conclusões e Desenvolvimentos Futuros.....	63
5.1	Conclusões gerais.....	63
5.2	Conclusões do estudo	63
5.3	Propostas para desenvolvimentos futuros	65
	Referências Bibliográficas	67
	Anexo I	72
	Anexo II	73

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Metodologia da dissertação	2
Figura 2.1 – Esquema produtivo do processo de fabrico de cimento	5
Figura 2.2 – Diagrama das fases mineralógicas do clínquer	7
Figura 2.3 – Cinco principais tipos de cimento corrente	8
Figura 2.4 – Influência do LSF na composição do clínquer	10
Figura 2.5 – Morfologia dos minerais do clínquer	12
Figura 2.6 – Taxa de libertação de calor na hidratação do cimento	18
Figura 2.7 – Contribuição dos minerais do cimento nas resistências mecânicas ao longo do tempo	21
Figura 2.8 – Modificação polimórfica da alite dependendo do conteúdo de MgO e SO ₃ no clínquer	22
Figura 2.9 – Efeito dos álcalis na resistência à compressão	25
Figura 2.10 – Influência da superfície específica na resistência de cimentos	26
Figura 3.1 – Esquema da metodologia experimental adotada	28
Figura 3.2 – Ilustração da difração de raios-X num arranjo cristalino	32
Figura 3.3 – Espetro de DRX de um cimento	33
Figura 3.4 – Exemplo de frasco volumétrico de Le Châtelier	34
Figura 3.5 – Permeabilímetro de Blaine	35
Figura 3.6 – Equipamento de peneiração por jato de ar	36
Figura 3.7 – Exemplificação de recipiente e pá misturadora para amassadura	37
Figura 3.8 – Exemplo de espátulas e régua metálica utilizadas na etapa de moldagem	38
Figura 3.9 – Exemplo de compactador	39
Figura 3.10 – Exemplo de molde para preparação de provetes	39
Figura 3.11 – Ilustração do dispositivo de carga para ensaio de resistência à flexão	40
Figura 3.12 – Dispositivo de carga para ensaio de resistência à compressão	41
Figura 4.1 – Composição mineralógica dos clínqueres	45
Figura 4.2 – Análise granulométrica dos cimentos 1 e 2	50
Figura 4.3 – Análise granulométrica dos cimentos de I a VIII com diferente teor mineralógico	50

Figura 4.4 – Resistência à flexão para os cimentos de I a VIII com diferente teor mineralógico	51
Figura 4.5 - Resistência à compressão para os cimentos de I a VIII com diferente teor mineralógico	52
Figura 4.6 – Análise granulométrica dos cimentos com diferente teor em SO₃.....	55
Figura 4.7 - Resistência à flexão para os cimentos com diferente teor em SO₃.....	56
Figura 4.8 – Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor em SO₃.....	57
Figura 4.9 – Comparação de resultados de resistência para os cimentos com diferente teor em SO₃.....	57
Figura 4.10 – Análise granulométrica dos cimentos 3 e 4	60
Figura 4.11 – Resistência à flexão para os cimentos com diferente teor em fase mineralógica M1 do C₃S.....	61
Figura 4.12 - Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor em fase mineralógica M1 do C₃S.....	62
Figura 4.13 - Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor em fase mineralógica M1 do C₃S.....	62
Figura 0.1 – Os 27 produtos dos cimentos correntes.	72

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Requisitos mecânicos especificados para cimentos	9
Tabela 2.2 – Constituintes principais do clínquer	10
Tabela 2.3 – constituintes do clínquer de cimento Portland	11
Tabela 2.4 – Fases mineralógicas e sistema cristalino do C_2S	13
Tabela 2.5 – Propriedades dos principais componentes do cimento.....	20
Tabela 3.1 – Equipamentos utilizados na componente experimental	27
Tabela 3.2 – Composição granulométrica da areia utilizada	29
Tabela 3.3 – Proporções utilizadas na formulação de cimentos com diferente composição mineralógica	30
Tabela 3.4 – Tempo de tolerância para ensaio de resistências mecânicas	40
Tabela 4.1 – Análise química por FRX aos clínqueres de estudo	44
Tabela 4.2 – Resultados da análise por DRX aos clínqueres de estudo	44
Tabela 4.3 – Resultados da análise por FRX aos cimentos 1 e 2.....	46
Tabela 4.4 – Análise de cimentos com diferente teor mineralógico por FRX.....	47
Tabela 4.5 – Análise mineralógica dos cimentos 1 e 2 por DRX	47
Tabela 4.6 – Análise mineralógica dos cimentos de I a VIII por DRX	47
Tabela 4.7 – Massa volúmica dos cimentos 1 e 2	48
Tabela 4.8 – Massa volúmica dos cimentos de I a VIII com diferente teor mineralógico ..	49
Tabela 4.9 – Blaine dos cimentos 1 e 2	49
Tabela 4.10 – Blaine dos cimentos de I a VIII com diferente teor mineralógico	49
Tabela 4.11 – Análise por FRX aos cimentos com diferente teor em SO_3	53
Tabela 4.12 – Análise por DRX aos cimentos com diferente teor em SO_3	53
Tabela 4.13 – Massa volúmica dos cimentos com diferente teor em SO_3	54
Tabela 4.14 – Blaine dos cimentos com diferente teor em SO_3	54
Tabela 4.15 – Resistência à flexão para os cimentos com diferente teor em SO_3	55
Tabela 4.16 – Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor em SO_3 ..	56
Tabela 4.17 – Resultados da análise por FRX aos cimentos 3 e 4.....	58
Tabela 4.18 – Análise mineralógica dos cimentos 3 e 4 por DRX	59
Tabela 4.19 – Massa volúmica dos cimentos 3 e 4	59

Tabela 4.20 – Blaine dos cimentos 3 e 4.....	59
Tabela 4.21 – Resistência à flexão para os cimentos com diferente teor em fase mineralógica M1 do C ₃ S.....	61
Tabela 4.22 – Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor em fase mineralógica M1 do C ₃ S.....	61
Tabela 5.1 – Características a otimizar num cimento para obter as resistências mecânicas desejadas	65
Tabela 0.1 - Análise granulométrica dos cimentos 1 e 2.....	73
Tabela 0.2 - Análise granulométrica dos cimentos 3 e 4.....	73
Tabela 0.3 - Análise granulométrica dos cimentos de I a VIII com diferente mineralogia.....	73
Tabela 0.4 - Análise granulométrica dos cimentos com diferente teor em SO ₃	73
Tabela 0.5 - Resistência à flexão para os cimentos com diferente teor mineralógico.....	74
Tabela 0.6 - Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor mineralógico	74

Lista de Abreviaturas

CMP- Cimentos Maceira e Pataias;

C₃S- Silicato tricálcico ou alite ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$)

C₂S- Silicato bicálcico ou belite ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$)

C₃A- Aluminato tricálcico ou celite ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$)

C₄AF- Aluminoferrato tetracálcico ou ferrite ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$)

MPa- Megapascal

LSF- Lime saturation fator

SR- Sílica ratio

AR- Alumina ratio

T (1,2,3), M (1,2,3) e R- Formas cristalinas polimórficas da alite, Triclínicas, Monoclínicas e Romboédrica.

AFt- Trissulfoaluminato de cálcio

AFm- Monossulfoaluminato de cálcio ou monossulfato

CH- Hidróxido de cálcio ou portlandite

CSH- Silicato de cálcio hidratado

CAH- Aluminatos cálcicos hidratados

DRX- Difração de raio-X

FRX- Fluorescência de raio-X

CEN- Comité Européu de Normalização

ISO- International Standard Organization

NP- Norma Portuguesa

EN- Norma Europeia

1 Introdução

Este documento insere-se no âmbito de investigação para Indústria Cimenteira realizada na empresa Secil/CMP Fábrica de Maceira-Liz, constituindo a dissertação desenvolvida para efeito de conclusão de Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica (MIEQB) pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL).

O período de realização desta dissertação teve a duração de 6 meses decorridos entre Março e Agosto de 2015.

1.1 Enquadramento

O cimento é um dos materiais de construção mais utilizados nos dias de hoje, sendo o seu campo de aplicação bastante vasto, desde a construção civil de habitações, estradas e barragens, a diversos tipos de produtos acabados, como por exemplo telhas, pré-moldados, entre outros. A sua produção mundial mais que duplicou nos últimos quinze anos, principalmente devido ao crescimento da construção nos países emergentes. A indústria cimenteira tenta atualmente um percurso de desenvolvimento acompanhado com a sustentabilidade e inovação.

As propriedades do cimento dependem fortemente das proporções e características dos seus constituintes. Neste sentido, pode referir-se até que, em algumas situações de utilização de cimento, e, em particular, do betão, requer-se o uso de cimentos especiais que possam proporcionar níveis avançados de determinadas propriedades. Um dos exemplos é a necessidade de resistência química dos cimentos a aplicar em determinados ambientes quimicamente agressivos. Outro caso, e de especial interesse neste trabalho, é a criação de altas resistências mecânicas, tanto iniciais como finais, as primeiras importantes, por exemplo, nas descofragens quando rápidas. A seleção do cimento a utilizar envolve o conhecimento da conexão entre o desempenho necessário em termos de resistências, durabilidade e eventualmente outras propriedades.

Com o interesse de contribuir para o desenvolvimento de cimentos que possam preencher determinados requisitos relacionados com as resistências, faz-se, no presente trabalho, um estudo do desenvolvimento das resistências mecânicas dependendo da sua mineralogia e de alguns elementos minoritários.

1.2 Objetivos

Nos dias de hoje, a nível industrial, há a necessidade de dar resposta a vários aspetos, tais como o cumprimento de prazos de execução, garantias de qualidade, processos económicos

e eficiência energética, destacando-se nestes a perspectiva de desenvolvimento de produtos cada vez mais eficientes e rentáveis.

Neste sentido, o objetivo desta dissertação prende-se com o desenvolvimento de um cimento, em que a proporção dos principais elementos da sua composição mineralógica, Alite (C_3S) e Belite (C_2S), seja otimizada, gerando resistências mecânicas mais altas, em particular, a resistência à compressão. Desta forma, pretende-se explorar o máximo da influência mineralógica nas resistências, tanto iniciais como finais. Ainda dentro deste objetivo, será também avaliado o grau de influência doutros componentes do cimento nestas resistências.

Pretende-se, com o presente trabalho, contribuir para um maior conhecimento da relação da mineralogia do cimento e a sua performance em termos de resistências mecânicas, e das possíveis ações que possam, eventualmente, ser aplicadas nas diferentes fases do processo de produção de forma a otimizar essa relação.

1.3 Metodologia do Trabalho

A presente dissertação foi realizada nos laboratórios da qualidade da empresa Secil/CMP Fábrica de Maceira-Liz, sendo a abordagem metodológica seguida neste trabalho a apresentada esquematicamente pela figura 1.1.

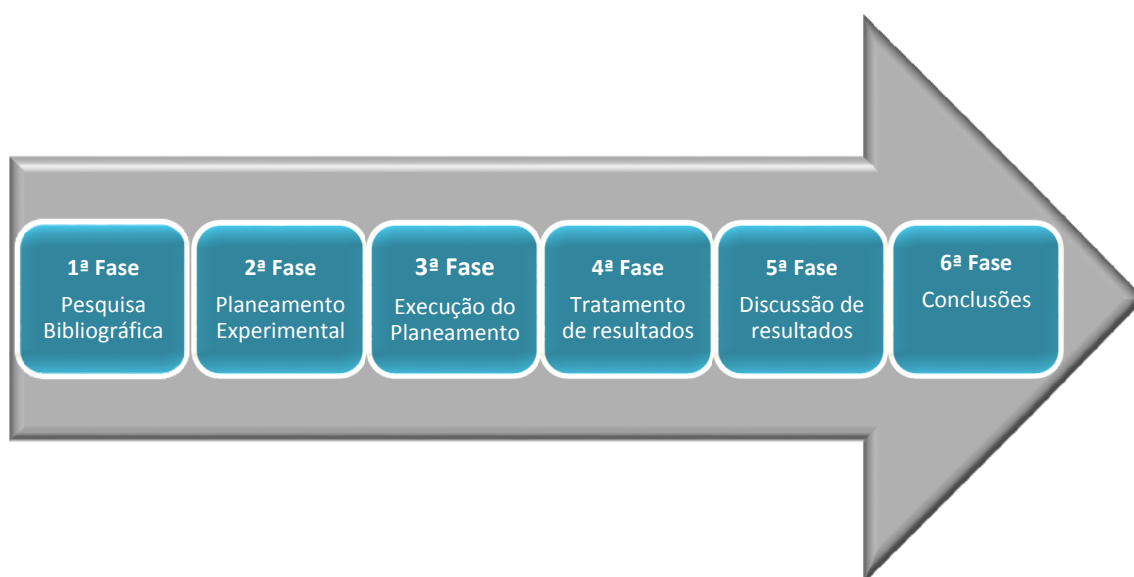


Figura 1.1 – Metodologia da dissertação

Inicialmente, este estudo consistiu numa abordagem geral ao tema da indústria cimenteira, onde se aprofundaram os conhecimentos relativos ao cimento e seu processo de fabrico, fazendo-se uma pesquisa bibliográfica através de documentos disponíveis tanto a nível interno, pertencentes à empresa, como também em livros, artigos, outras dissertações e páginas na internet.

Numa segunda fase, procedeu-se ao planeamento experimental, onde se definiram, com base nas normas em vigor, os ensaios a realizar, os instrumentos necessários, quais os materiais a utilizar e em que quantidade.

A empresa disponibilizou todos os meios, materiais e equipamentos necessários à execução do planeamento experimental, que consistiu a terceira fase deste trabalho. Inicialmente foram recolhidos, caracterizados e avaliados, os materiais necessários para conceção dos cimentos. Os cimentos concebidos foram também sujeitos a ensaios de caracterização onde foi avaliada a sua resistência mecânica.

A quarta fase consistiu na organização e tratamento de resultados dos ensaios, onde foi fundamental ter presente o conhecimento necessário para a sua interpretação. Nesta fase, avaliou-se a necessidade não só da repetição de ensaios para confirmação de determinados resultados, mas também do planeamento de ensaios complementares ao estudo da otimização das resistências mecânicas. Esta fase foi acompanhada, imprescindivelmente, de pesquisa bibliográfica, de forma a fundamentar os resultados que se obtiveram.

No seguimento da metodologia, vem a quinta fase onde se confirmaram e discutiram os dados resultantes dos ensaios. Esta etapa serviu para, através dos resultados obtidos e tendo por base fundamentos teóricos, perceber os principais fatores promotores de variação das resistências mecânicas do cimento e conceber conclusões em relação às amostras de estudo.

O período final deste trabalho de investigação, a sexta fase, consistiu na construção da dissertação, onde se apresentam por escrito todos os passos de execução da mesma e todos os dados e conclusões que dela resultam.

1.4 Estrutura da Dissertação

A presente dissertação encontra-se organizada em 5 capítulos, indicam-se posteriormente as referências bibliográficas e finalmente apresentam-se alguns anexos.

O primeiro e presente capítulo consiste na introdução, servindo de apresentação do conteúdo que se pretende expor neste trabalho. Figuram aqui os objetivos e justificação do que se estudou e a forma como foi executado.

No segundo capítulo está presente a informação, baseada em referências bibliográficas, que permite conhecer o processo de fabrico, a constituição, e características associadas ao cimento. Contribui este capítulo para melhor compreender e fundamentar a presente dissertação.

O terceiro capítulo faz referência aos materiais utilizados, às formulações dos cimentos estudados e sua caracterização, sendo ainda descritos os procedimentos experimentais adotados para a sua preparação, onde se inclui a moldagem, desmoldagem e condições de cura

dos provetes para determinação de resistências mecânicas. São descritos, ainda neste capítulo, os equipamentos utilizados para cada ensaio.

Apresentam-se, no quarto capítulo, os resultados obtidos nos ensaios efetuados aos cimentos, onde está presente a análise crítica com base em documentos referenciados. A análise de dados está preferencialmente apresentada em tabelas e gráficos onde se estabelecem as correlações possíveis entre os resultados dos diferentes cimentos, consoante as idades de ensaio, e se avalia o desempenho obtido para cada tipo de cimento.

O quinto, e último capítulo, apresenta as conclusões do trabalho e, adicionalmente, colocam-se propostas para desenvolvimento de futuros trabalhos relacionados com o tema.

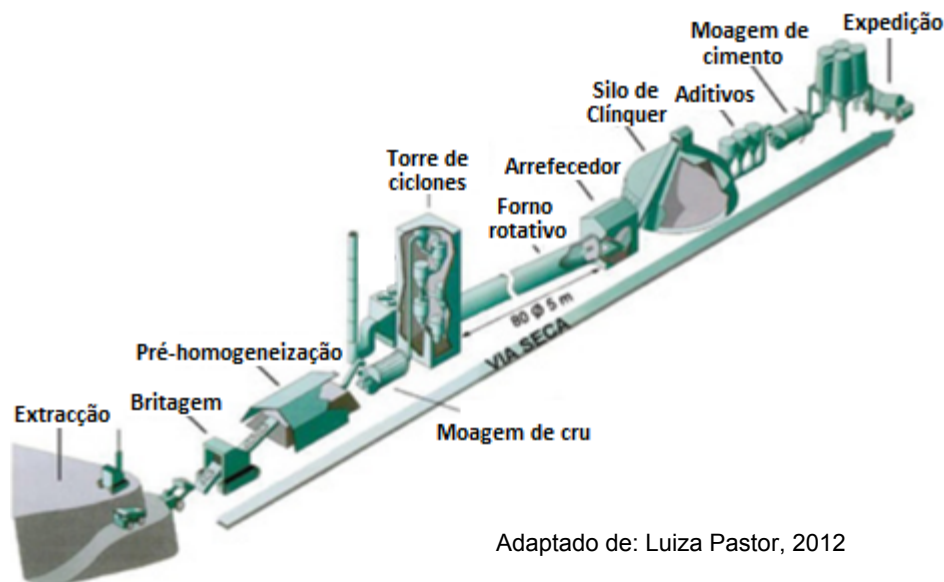
2 Revisão Bibliográfica

Pretende-se, no presente capítulo, abordar os conceitos fundamentais ligados ao fabrico, composição, comportamento e normas que definem o cimento com base na revisão bibliográfica efetuada. É imperativo o esclarecimento dos passos que envolvem a constituição e qualidade do cimento, para que se possa compreender todas as características e performance associadas a este material. São aqui apresentados os aspetos de carácter relevante e que fundamentam o estudo realizado para a presente dissertação, incidindo-se sobretudo nas resistências mecânicas, seus precursores e fatores com influência nas mesmas.

2.1 Processo de Fabrico de Cimento

O processo de fabrico de cimento envolve uma série de transformações físicas e químicas das matérias-primas, sendo as principais o calcário e margas. O calcário é formado por carbonato de cálcio, CaCO_3 , e a marga é constituída fundamentalmente por silicatos hidratados de alumínio e ferro, sendo estas rochas calcárias, contendo argila na sua constituição.

Na figura 2.1 está representado um esquema do processo de fabrico de cimento, desde a pedra até à expedição. A extração das matérias-primas principais dá-se nas pedreiras, preferencialmente situadas próximo das unidades industriais, recorrendo-se a perfuração e desmonte com explosivos ou mineração mecânica de superfície.



Adaptado de: Luiza Pastor, 2012

Figura 2.1 – Esquema produtivo do processo de fabrico de cimento (Luiza Pastor, 2012)

O material extraído é britado, transportado para a fábrica e armazenado onde se efetua uma pré-homogeneização, sendo o material depositado por camadas, conjuntamente com matérias-primas alternativas e corretivas, de onde segue para moagem. A moagem das matérias-primas pode ser executada por via húmida, ou seja, a matéria-prima é moída juntamente com água entrando no forno em forma de pasta, o que acarreta maiores gastos de energia para evaporação da água, ou por via seca, processo mais utilizado, em que a matéria-prima é moída sem recurso a água.

Tendo em conta que as matérias-primas são de origem natural, a sua composição é variável, e, na maioria das vezes torna-se necessária a utilização de elementos de correção, adicionados durante a moagem, podendo estes também ser de origem natural ou artificial, nomeadamente areia, resíduo de indústria siderúrgica e bauxite.

O cru, produto da moagem, é armazenado em silos de homogeneização até condução ao processo de cozedura, passando então a designar-se por “farinha”. Para uma boa cozedura há fatores importantes a ter em conta, como é o caso da homogeneidade, finura e composição da farinha, onde a presença de elementos menores contribuem para a fase líquida, essencial a uma boa clinquerização.

A fase seguinte do processo inicia-se com um pré-aquecimento da farinha nos ciclones onde ocorre descarbonatação por via de trocas de calor entre o ar proveniente do forno e a farinha, dando-se uma grande emissão de gases de efeito de estufa, principalmente CO₂. O material, após este processo, dá entrada no forno rotativo onde atinge a temperatura de fusão, na ordem dos 1450°C, sob ação de uma chama a aproximadamente 2000°C.

Os componentes das matérias-primas sujeitos a essas temperaturas reagem entre si e transformam-se noutros compostos, tal como esquematizado no diagrama da figura 2.2. O clínquer é o produto artificial resultante de uma série de reações químicas promovidas pelas altas temperaturas no forno, seguidas dum arrefecimento que permite obter uma composição mineralógica adequada. (Coutinho J. S., 2006)

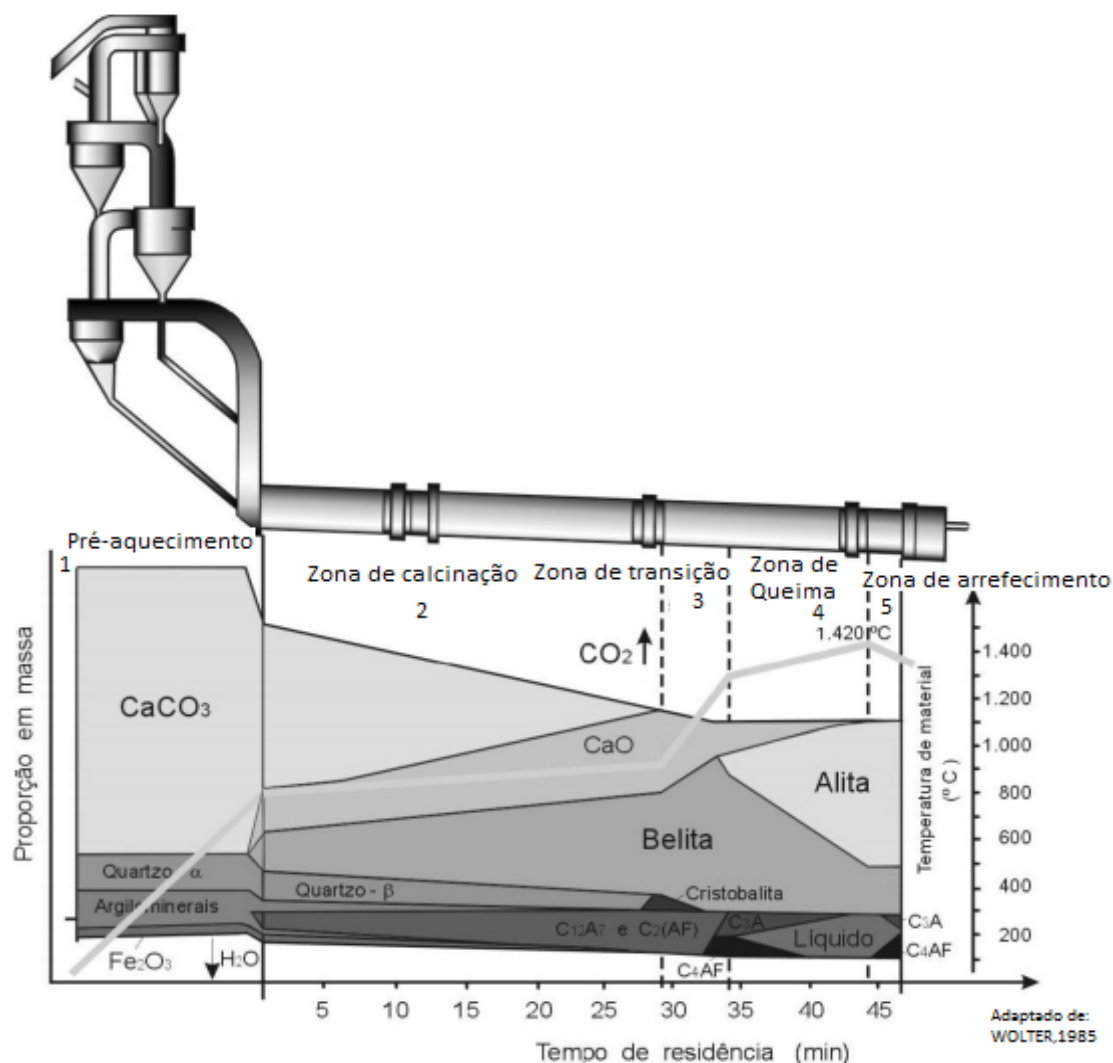


Figura 2.2 – Diagrama das fases mineralógicas do clínquer (Mohamed Aldieb, Hesham Ibrahim, 2010)

Até que se obtenha o clínquer à saída do forno rotativo, o material vai sofrendo transformação devido ao aumento progressivo da temperatura. À medida que o material efetua o percurso de cozedura, podem identificar-se os seguintes passos:

- A 100°C, a água livre, da mistura de calcário e argila, evapora-se;
- A 450°C, a água adsorvida é libertada dos componentes da matéria-prima;
- A 800°C, dá-se a desidratação da argila e o início da decomposição dos carbonatos de cálcio (CaCO_3) e magnésio com a formação dos respetivos óxidos (CaO) e libertação de CO_2 . Inicia-se a formação de aluminato monocálcico, ferrato bicálcico e silicato bicálcico (C_2S);
- Entre os 800°C e 900°C, dá-se a formação do aluminato de cálcio;
- Acima dos 900°C, ocorre a cristalização dos produtos amorfos da desidratação da argila, promovendo-se as reações entre o CaO e os componentes da argila, nomeadamente a sílica (S), alumina (A) e ferro (F);

- Entre os 900°C e 1100°C, forma-se e decompõe-se o sílico-aluminato bicálcico gerando-se o aluminato tricálcico (C_3A) e dá-se a formação do aluminoferrato tetracálcico (C_4AF). Atinge-se a concentração máxima em óxido de cálcio livre;
- Entre os 1100°C e os 1200°C, todo o C_3A e C_4AF estão completamente formados e o teor de C_2S atinge o valor máximo.
- A 1260°C, principia a formação da fase líquida, constituída pela combinação de parte de CaO com os óxidos de alumínio e ferro, originando a formação do silicato tricálcico (C_3S) a partir do C_2S existente.

O passo seguinte da cozedura consiste no arrefecimento do clínquer, que por razões de estabilidade mineralógica dos seus constituintes, necessita ser efetuado de forma célere, num arrefecedor de grelhas ou satélite. Após a saída do arrefecedor, a cerca de 125-180°C, o clínquer é armazenado, terminando o seu arrefecimento com um aspeto negro e duro. O clínquer dá origem ao cimento no processo de moagem, usualmente num moinho de bolas, juntamente com gesso e determinadas percentagens bem definidas de aditivos normalizados pela NP EN 197-1:2012, onde se podem incluir cinzas volantes, pozolanas naturais, escórias de alto-forno, calcário entre outros.

O cimento assim moído é conduzido para silos, de onde é posteriormente extraído para ser embalado (sacos dispostos em paletes ou pacotões, big-bags) ou carregado diretamente a granel em camiões-cisterna, vagões-cisterna ou navio. (Programa de Formação continuada dos quadros da Secil)

2.2 Constituição do Cimento Portland

O cimento é um ligante hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído que, quando misturado com água, forma uma pasta que ganha presa e endurece por reações e processos de hidratação e que, depois de endurecida, conserva a sua capacidade resistente e estabilidade mesmo debaixo de água. (NP.EN.197-1, 2012)

Os cimentos correntes abrangidos pela norma NP 197-1:2012 agrupam-se em cinco tipos principais conforme apresentado na figura 2.3. Dentro destes, e dependendo da sua composição, existem 27 produtos da família dos cimentos correntes como apresentado na figura 0.1 no anexo I.

CEM I	•Cimento Portland
CEM II	•Cimento Portland Composto
CEM III	•Cimento de alto forno
CEM IV	•Cimento Pozolânico
CEM V	•Cimento Composto

Figura 2.3 – Cinco principais tipos de cimento corrente

Segundo a mesma norma, os cimentos podem conter diferentes constituintes, tais como clínquer de cimento Portland, escória granulada de alto-forno, materiais pozolânicos, cinzas volantes, xisto cozido, calcário, sílica de fumo, sulfatos de cálcio e aditivos. Atualmente avaliam-se os cimentos em relação às suas características:

- I. **Químicas** - composição, hidratação, perda ao fogo e resíduo insolúvel;
- II. **Físicas** - tempo de início e fim de presa, resíduo de peneiração, Blaine (superfície específica), expansibilidade e água de pasta.
- III. **Mecânicas** - resistência a compressão e flexão, às idades de 2, 7 e 28 dias.

A resistência de referência de um cimento é a que corresponde à resistência à compressão aos 28 dias, determinada de acordo com a NP EN 196-1:2006, havendo três classes de resistência de referência, 32,5, 42,5 e 52,5. Estabelecem-se, para cada uma delas, três classes de resistências iniciais,

- **N**, resistência inicial normal;
- **R**, resistência inicial elevada;
- **L**, baixa resistência inicial (apenas aplicável a cimentos CEM III),

conforme presente na tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Requisitos mecânicos especificados para cimentos

Classe de resistência	Resistência à compressão (MPa)			
	Resistência inicial		Resistência de referência	
	2 Dias	7 Dias	28 Dias	
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5
32,5 R	-	-		
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5
42,5 R	≥ 20,0	-		
52,5 N	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-
52,5 R	≥ 30,0	-		

2.2.1 Clínquer de cimento Portland

As reações químicas que ocorrem pela ação da temperatura, na fase de clínquerização, a partir da matéria-prima, levam à formação da mineralogia apresentada na tabela 2.2 que integra os constituintes principais do clínquer:

Tabela 2.2 – Constituintes principais do clínquer

Óxido	Composição Química	Quantidade Relativa (%)	Notação e Nome
Silicato tricálcico	3 CaO.SiO ₂	20-65	C ₃ S, Alite
Silicato bicálcico	2 CaO.SiO ₂	10-55	C ₂ S, Belite
Aluminoferrato tetracálcico	4 CaO.Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	5-15	C ₄ AF, Ferrite
Aluminato tricálcico	3 CaO. Al ₂ O ₃	0-15	C ₃ A, Celite

A produção e composição de clínquer é controlada com base em 3 rácios determinados com a composição química da farinha:

1. (*Lime saturation fator*) $LSF = \frac{CaO}{(2.8 \times SiO_2) + (1.2 \times Al_2O_3) + (0.65 \times Fe_2O_3)} \times 100\%$ Equação-1
2. (*Silica ratio*) $SR = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ Equação-2
3. (*Alumina ratio*) $AR = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ Equação-3

Entre estes rácios, o de controlo mais crítico é o LSF, que é determinante nas proporções formadas de C₂S e C₃S. A figura 2.4 ilustra a dependência das composições mineralógicas de C₂S e C₃S dependendo de LSF, mantendo-se constantes os rácios SR e AR, sendo utilizadas as fórmulas de Bogue, para o cálculo da composição do clínquer.

Normalmente o LSF mantém-se entre 95-98%, um valor acima de 100% na farinha pode conduzir a um excesso de cal livre no clínquer, devendo esta encontrar-se, preferencialmente, abaixo dos 2%. Para um determinado valor de LSF, quanto maior for o SR, mais quantidade de C₃S e menor de C₃A e C₄AF se observará no clínquer, enquanto a fase líquida tende a diminuir, devendo o SR manter-se entre os valores de 2,4 a 2,6. O AR deve estar compreendido entre 1,5 e 1,8, pois valores superiores levam a um aumento na produção de C₃A, indesejável em determinados cimentos. (John Newman, Ban Seng Choo, 2003)

A composição mineralógica do clínquer pode ser estimada pelo método de Bogue, que pode não apresentar valores exatos das proporções dos diferentes minerais do clínquer devido às considerações tidas em conta nos cálculos, mas é um bom guia para perspetivar algumas propriedades do cimento. Atualmente, a quantificação por difração de raio-X é um método mais exato. As equações utilizadas pelo método de Bogue são:

$$C_3S = 4.071 \times (CaO \text{ total} - \text{cal livre}) - 7.6 \times SiO_2 - 6.718 \times Al_2O_3 - 1.43 \times Fe_2O_3 \text{ Eq.4}$$

$$C_2S = 2.867 \times SiO_2 - 0.7544 \times C_3S \text{ Equação-5}$$

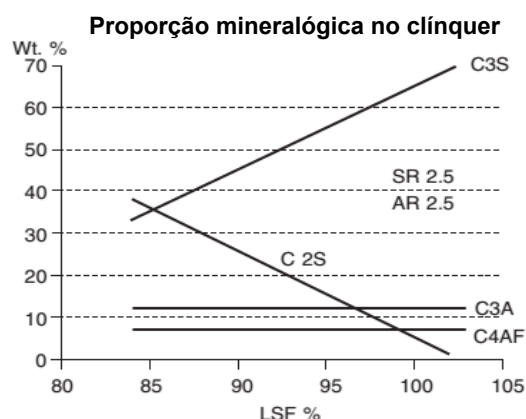


Figura 2.4 – Influência do LSF na composição do clínquer
(John Newman, Ban Seng Choo, 2003)

$$C_3A = 2.65 \times Al_2O_3 - 1.692 \times Fe_2O_3 \text{ Equação-6}$$

$$C_4AF = 3.043 \times Fe_2O_3 \text{ Equação-7}$$

Relativamente a nomenclatura específica adotada pela indústria cimenteira para os óxidos, esta apresenta-se por abreviaturas, sendo apenas válidas para fases puras, o que não é normal em clínquer industrial. Os constituintes do clínquer de cimento Portland e sua percentagem mais frequente encontram-se na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – constituintes do clínquer de cimento Portland (Coutinho A. S., 1998)

Constituintes	Óxido	Designação	Abreviatura	Percentagem (%)
Principais	CaO	Cal	C	60 - 67
	SiO ₂	Sílica	S	17 - 25
	Al ₂ O ₃	Alumina	A	3 - 8
	Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro	F	0,5 - 0,6
Secundários	MgO	Óxido de Magnésio	M	0,5 - 4
	SO ₃	Trióxido de Enxofre	---	1 - 3
	Na ₂ O K ₂ O	Álcalis	N K	0,3 - 1,2

A morfologia dos minerais presentes no clínquer de cimento Portland são diferentes entre si, podendo observar-se pela figura 2.5:

- o mineral de alite apresenta-se geralmente como um cristal tabular compacto que, em secção transversal, é hexagonal, sendo a sua forma denominada idiomórfica com possibilidade de variação noutras;
- o mineral de belite apresenta-se geralmente como um cristal arredondado e idiomórfico, contendo lamelas multidirecionais;
- a fase intersticial, contendo os minerais de C₃A e C₄AF, apresenta-se vítrea em caso de arrefecimento rápido, sem distinção entre os minerais. Caso o arrefecimento seja lento, apresenta-se cristalizada, sendo o C₃A de forma retangular, e o C₄AF um cristal tabular variando em preenchimentos intersticiais de forma prismática.
- a cal livre surge sob a forma de cristais arredondados, normalmente associada à alite e à fase intersticial. (Coutinho A. S., 1998)
- o MgO (periclase) apresenta-se, quando idiomórfico, sob formas hexagonais ou quadrangulares.

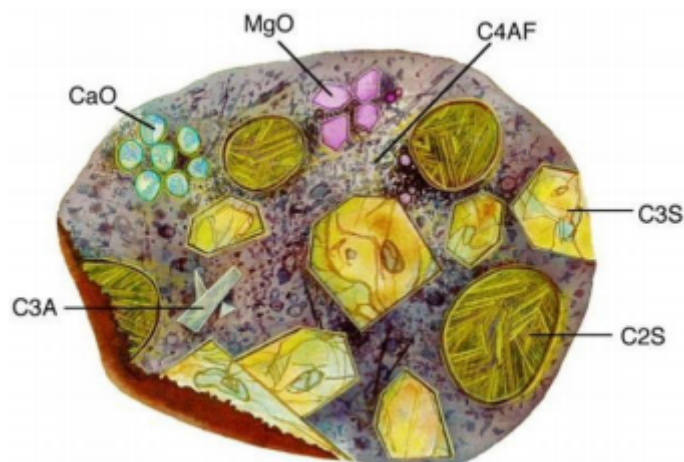
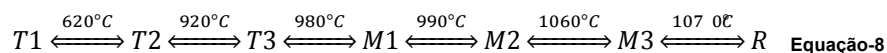


Figura 2.5 – Morfologia dos minerais do clínquer (Barron, 2010)

2.2.1.1 Alite ou silicato tricálcico (C_3S)

Este é um mineral do clínquer com importante papel no endurecimento e resistência mecânica do cimento a curto prazo, apresentando-se sob grande número de polimorfos, porém com pouca variação da sua estrutura cristalina. O C_3S é um nesossilicato artificial com estrutura cristalina definida pela presença de tetraedros independentes de SiO_4 unidos por cátions intersticiais de cálcio. A forma pura contém 73,7% de CaO e 26,3% de SiO_2 , podendo apresentar até 4 % de impurezas. Quando o arrefecimento se dá lentamente, a alite tende a sofrer decomposição, formando-se cal livre e belite (C_2S) que se deposita em torno dos grãos da alite. (Coutinho J. S., 1997)

A alite pode apresentar diferentes fases reversíveis entre si, dependendo das variações de temperatura a que estiver sujeita. As formas cristalinas polimórficas são divididas em triclinicas (T), monoclinicas (M) e romboédrica (R), conforme se segue (Taylor, 1997):



A alite apresenta-se normalmente sob as formas M1 e M3 à temperatura ambiente, podendo eventualmente ser uma mistura dos dois polimorfos, o que se deve à presença de impurezas. Estas impurezas são íons capazes de substituir, os íons Ca^{2+} ou Si^{4+} , na estrutura da alite ou até ocupar espaços na rede cristalina. (Hahn T., Eysel W., Woerman E., 1969)

As formas T1, T2 e M3 podem ser estabilizadas a temperatura ambiente quando ocorrem interações mútuas entre elementos como Al, Fe, Mg, K e Na, e a alite. (Regourd M.; Boikova A. I., 1992)

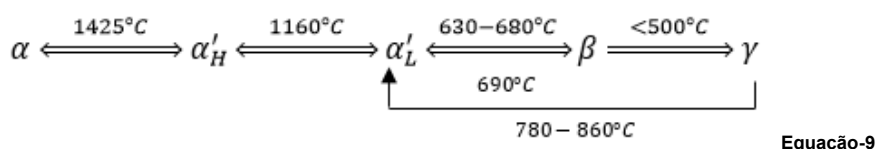
A forma romboédrica da alite é a de maior reatividade potencial, podendo ser estabilizada pela fixação de maior conteúdo de Al_2O_3 e SO_3 nos seus cristais, pela ação do íon fluoreto. Os

iões SO_3 reagem com os óxidos Na_2O e K_2O presentes na estrutura da alite, removendo-os e formando sulfatos alcalinos, que, se presentes na estrutura cristalina do C_3S , estabilizariam as formas polimórficas de mais baixa temperatura, as monoclinicas e triclínicas. (Centurione, 1999)

2.2.1.2 Belite ou silicato bicálcico (C_2S)

O C_2S apresenta cinco polimorfos bem definidos. A denominação comum para este composto é belite, e é atribuída à solução sólida envolvendo o silicato nas suas diferentes fases que são estabilizadas dependendo das condições de arrefecimento e da presença de óxidos menores (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , entre outros) na sua estrutura cristalina. Os cristais de belite têm como estrutura básica tetraedros independentes de SiO_4 ligados entre si por intermédio de iões de cálcio, sendo os principais óxidos substituintes ou impurezas o Al_2O_3 e Fe_2O_3 , entre 4 a 6 %. (Gobbo, 2003)

Apresenta-se seguidamente, por ordem decrescente de temperatura de estabilização, as quatro fases mineralógicas α , α' , β e γ da belite:



As fases polimórficas do C_2S e sistema cristalino apresentam-se na tabela 2.4:

Tabela 2.4 – Fases mineralógicas e sistema cristalino do C_2S

Fases mineralógicas	Sistema cristalino
α	Trigonal
α'_H	Ortorrômico
α'_L	Ortorrômico
β	Monoclínico
γ	Ortorrômico

2.2.1.3 Aluminato tricálcico (C_3A)

O C_3A é um dos compostos do clínquer de cimento Portland, variando entre 0-10%, na sua composição, formados a partir da cristalização do material que se funde durante o processo de clinquerização. Normalmente apresenta-se com estrutura cristalina cúbica, sendo a célula unitária composta por iões Ca^{2+} e anéis com seis tetraedros de AlO_4 . A variação da temperatura não é um fator que modifique a morfologia, mas a variação na sua composição traduz-se numa modificação da estrutura cristalina. Esta variação é provocada pela inserção de óxidos como Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O e K_2O , em que os álcalis podem modificar a sua simetria. Em clínqueres industriais, o C_3A , assume a forma cúbica e ortorrômica, apesar de existirem outras, podendo estas evidenciar-se de forma isolada ou combinada. (Campbell, 1999)

O aluminato cálcico $C_{12}A_7$, também conhecido como maienite, pode ser encontrado na fase intersticial. Ocorre normalmente em cimentos aluminosos, tendo a formação decorrente das condições de humidade no arrefecimento. (Taylor, 1997)

O ião Na^+ pode ser incorporado pela estrutura cristalina do C_3A em substituição a Ca^{2+} ou como inclusão de um segundo ião num espaço vazio, levando à formação da solução sólida de fórmula geral $Na_{2x}Ca_{3-x}$. (Guinier A.; Regourd M., 1975)

A substituição dá-se sem que ocorram mudanças na estrutura cristalina até ao limite de 1% de Na_2O . Para valores superiores, existem uma série de variações na estrutura, havendo um limite de 5,7% de incorporação que se verifica apenas na ausência de outros óxidos. (Gobbo, 2003)

Verifica-se que cimentos, em que o K_2O está presente no clínquer, a hidratação se torna mais rápida que a verificada aquando da presença de Na_2O . Estes efeitos estão relacionados com as diferentes reatividades da fase aluminato presente nestes cimentos. Atribuem-se estas diferenças ao tamanho da molécula de potássio e de sódio, e também ao grau de distorção cristalina no C_3A . (I. Older; R. Wonnemann, 1983)

2.2.1.4 Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF)

O C_4AF , $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, ou brownmillerite, também conhecido por ferrite, corresponde a um ponto da solução sólida contínua compreendida entre os extremos C_2F (ou $Ca_2Fe_2O_5$) e o C_2A (ou $Ca_2Al_2O_5$). Ocorre no clínquer comum em proporções variáveis entre 10 e 12%, sendo que a forma pura apresenta 46,1% de CaO , 21,0% de Al_2O_3 e 32,9% de Fe_2O_3 . (Taylor, 1997)

É um componente considerado de baixa reatividade hidráulica e tem como principal propriedade a resistência à corrosão química do cimento, conferindo ao cimento uma coloração acinzentada devido à presença de ferro na sua constituição. Torna-se, por isso, indesejável a sua presença nos clínqueres de cimento branco.

A simetria exibida pelos membros desta série é ortorrômbica, tendo todos uma estrutura cristalina muito similar. Verifica-se que elementos como o Mg , Si , Ti , Mn e Cr podem ser incorporados na estrutura do C_4AF . O ferroaluminato presente no clínquer, apresenta teor de Fe_2O_3 inferior, sendo a fórmula $Ca_2AlFe_{0,6}Mg_{0,2}Si_{0,15}Ti_{0,05}O_5$ correspondente a uma derivação do C_4AF por substituição parcial de Fe^{2+} por Mg^{2+} e mesma quantidade por Si^{4+} e Ti^{4+} . (Taylor, 1997)

2.2.1.5 Cal livre (CaO)

A cal livre forma-se através da calcinação dos carbonatos cálcicos e permanece no clínquer devido a alguma condição inadequada do processo de clínquerização, sendo considerada indesejável no clínquer Portland se acima de 2%. O seu sistema cristalino é o cúbico e a sua forma é normalmente esférica. Os clínqueres apresentam, em média, 1% de cal livre,

sendo a sua quantificação utilizada como parâmetro de controlo das condições de fabricação. Quando agrupados em determinada zona, estes cristais podem provocar expansão no cimento durante a hidratação, visto que a conversão em portlandite, Ca(OH)_2 , é acompanhada de um aumento de volume de cerca de 97,6%. A cal livre afeta negativamente a evolução das resistências mecânicas, eleva o calor de hidratação, diminui a resistência química e, principalmente, pode causar sérios problemas de expansibilidade do cimento. (Y. Kihara; A. F. Battagin; V. A. Zampieri; S. L. Centurione; M. A. Pecchio, 1990)

2.2.1.6 Periclase (MgO)

Este é um composto secundário do clínquer, associado diretamente ao teor de óxido de magnésio das matérias-primas. Geralmente está presente em quantidades consideráveis, quando utilizados calcários magnesianos, com teor de MgO superior a 2%, em que o excedente se cristaliza como periclase. Parte do MgO presente no clínquer entra na solução sólida do C_4AF , C_3S , C_2S e C_3A . O MgO é um componente que apresenta uma baixa atividade hidráulica, sendo uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento, além de expansivo, sendo, por este facto, indesejável. É um elemento de grande importância, em conjunto com o SO_3 , como irá ser referenciado adiante, na determinação das fases mineralógicas do C_3S , no processo de clínquerização. (L. Xuerun; X. Wenlong; W. Shaopeng; T. Mingliang; S. Xiaodong, 2014)

2.2.1.7 Álcalis (Na_2O e K_2O)

Os álcalis apresentam-se no clínquer sob a forma de óxidos, Na_2O e K_2O , e correspondem a cerca de 2% da sua composição. Provêm da matéria-prima que contém metais alcalinos e, em parte, dos combustíveis utilizados para a cozedura no forno.

Sabe-se que estes elementos, apesar de minoritários na constituição do cimento, influenciam algumas características tais como a presa, endurecimento e podem provocar reações de expansão com o agregado, promovendo a desintegração do betão.

Um dos efeitos de um acréscimo no teor de álcalis, é a diminuição do ganho de resistência. É, por isto, relevante o seu efeito nos sistemas cimentícios, particularmente nas suas resistências, afetando-as em idades mais longas. (Vieira, 2008)

2.2.2 Gesso (CaSO_3)

A hidratação do cimento dá-se rapidamente assim que lhe é adicionada água, como tal torna-se necessária a adição de um elemento capaz de retardar esta reação, o gesso. Este é o material predominantemente utilizado para este fim, conseguindo-se desta forma obter uma pasta de cimento, ou argamassa, trabalhável durante um determinado período de tempo, atrasando a presa.

Os sulfatos mais importantes na produção de cimento Portland têm origem dos sulfatos de cálcio. Existem várias formas deste tipo de sulfato, podendo ser dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) ou anidro (CaSO_4), dependendo do grau de hidratação do gesso.

Para além destes sulfatos, há ainda outro tipo que está presente no cimento, formando-se durante o processo de produção dentro do forno rotativo, provenientes da matéria-prima e, em parte, dos combustíveis utilizados para combustão. Estes encontram-se sob forma de álcalis e cálcio-álcalis e, ocasionalmente, na forma de sulfatos de cálcio anidros ou outras fases. (Skalny, J.; Marchand, J.; Odler, I., 2002)

A solubilidade dos sulfatos alcalinos é geralmente maior do que a solubilidade dos sulfatos de cálcio. Assim, os cimentos do tipo Portland podem ter o mesmo teor de sulfatos mas, dependendo do seu tipo, a disponibilidade do ião sulfato pode ser diferente. Existem cinco tipos de sulfatos alcalinos que podem estar presentes no cimento, sendo eles a arcanite (K_2SO_4), aphthitalite ($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$), Ca-Langbeinite ($CaSO_4 \cdot K_2SO_4$), thernadite (Na_2SO_4) e singenite ($CaK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$). (Halaweh, 2006) (V. Michaud; R. W. Suderman, 1999)

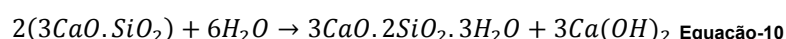
A mais favorável forma de sulfato alcalino no que diz respeito a aspetos reológicos é a Ca-langbeinite, disponibilizando iões cálcio e sulfatos que ajudam a formar uma camada de etringite que cobre o C_3A , prevenindo mais hidratação. As formas arcanite e Ca-langbeinite reagem com a água e o gesso formando a singenite e a etringite na pasta do cimento. Estes podem afetar negativamente a plasticidade da pasta de cimento, aumentando a necessidade de água para o betão, tornando-se um fator determinante para uma das propriedades mecânicas, a resistência à compressão. (Saksit P.; Wanjana W., 2008)

2.3 Hidratação do cimento

Para se compreender o processo pelo qual o cimento adquire algumas das suas principais características, terá que ser explicado o processo de hidratação, onde se dão as principais reações dos constituintes do clínquer que irão atribuir ao cimento a sua resistência e durabilidade.

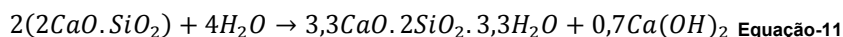
Quando os minerais do cimento reagem com a água dão origem a um novo sistema de compostos hidratados estáveis que cristalizam, emaranhando-se e aglomerando-se uns aos outros, o que confere resistência ao conjunto. (Coutinho A. S., 1998)

O silicato tricálcico, C_3S , é essencial para o endurecimento do cimento. Este, ao reagir com a água, liberta hidróxido de cálcio, uma parte do qual fica em solução e outra cristaliza. O silicato, perdendo cálcio, dá origem ao bisilicato tricálcico hidratado, de acordo com a seguinte reação:

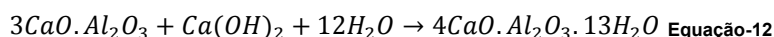


Este silicato hidratado só é estável em contacto com soluções saturadas de hidróxido de cálcio.

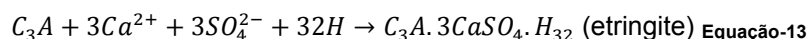
O silicato bicálcico, C_2S , também reage com a água libertando hidróxido de cálcio mas em menor quantidade e transforma-se noutro silicato hidratado com uma maior estabilidade do que o composto hidratado formado pela hidratação do silicato tricálcico, de acordo com a seguinte reação:



A hidratação do aluminato tricálcico, C_3A , é muito importante no comportamento reológico durante as primeiras horas da hidratação do cimento. Tem uma rápida reação com a água e, como tal, conduz a uma presa instantânea, regulada pela presença de gesso. O C_3A , encontrando-se em solução saturada de hidróxido de cálcio, fixa este composto e transforma-se num aluminato tetracálcico hidratado, de acordo com a seguinte reação:



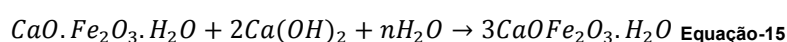
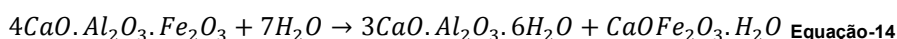
A adição do gesso melhora as propriedades do cimento, dado que os componentes dissolvidos do gesso, Ca^{2+} e SO_4^{2-} , reagem com o C_3A formando etringite, um trissulfoaluminato de cálcio (AFt), de acordo com a seguinte equação:



A etringite tem uma morfologia fibrosa e consiste em longos nódulos hexagonais. O comprimento dos nódulos depende das condições envolventes. A formação do mineral de etringite é uma reação bastante exotérmica e quando formado tardiamente pode provocar reações expansivas, originando ruturas no cimento.

A etapa inicial de formação da etringite é muito rápida sendo que a fração restante de C_3A e C_4AF é revestida pelo produto formado, o que inibe a formação de hidratos de C_3A e C_4AF . A formação de etringite termina quando não há mais iões sulfato (SO_4^{2-}) na fase líquida, pelo facto do sulfato de cálcio ser consumido. Os elementos que estão dissolvidos na solução devido à desintegração da etringite reagem com o C_3A e C_4AF que não reagiram na reação de hidratação, convertendo-se, facilmente, em monossulfoaluminato de cálcio ou monossulfato (AFm). (Griesser, 2002)

A reação de hidratação do C_4AF , aluminoferrato tetracálcico, é muito lenta comparada com a reação de hidratação do C_3A . Assim, este, reagindo com a água liberta aluminato tricálcico e ferrato monocálcico. O primeiro reage com o hidróxido de cálcio em solução e transforma-se em ferrato tricálcico, que forma soluções sólidas com o aluminato tricálcico hidratado, de acordo com as seguintes reações:



É a hidratação dos minerais do cimento que provoca a presa e o endurecimento da pasta. A razão entre o C_3S e C_2S ajuda a determinar a rapidez de presa que o cimento irá desenvolver, por exemplo, a presa será tanto mais rápida quanto maior for o teor de C_3S . Baixos teores de C_3A promovem resistência aos sulfatos e altos teores de ferrite levam a reações mais lentas de hidratação.

A Figura 2.6 associa a taxa de liberação de calor de hidratação de uma pasta de cimento Portland ao longo do tempo. Segundo (Jolicoeur C.; Simard M., 1998), o mecanismo de hidratação do cimento pode ser dividido em cinco etapas:

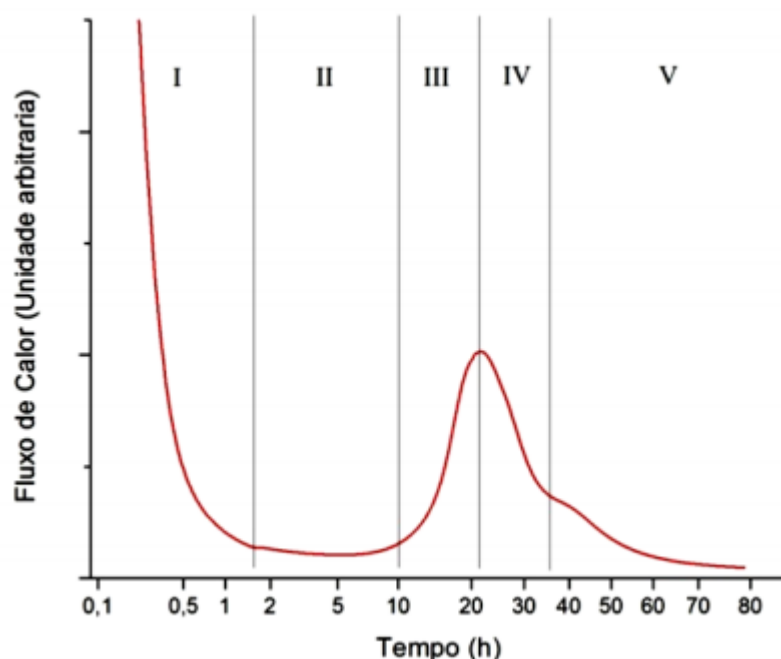


Figura 2.6 – Taxa de liberação de calor na hidratação do cimento
(Jolicoeur C.; Simard M., 1998)

- I. **estágio inicial (0 - 15min)** - Nos primeiros instantes da mistura cimento-água, parte dos compostos facilmente solubilizados tais como álcalis, vários tipos de sulfato de cálcio e o óxido de cálcio livre, são dissolvidos pela água. Simultaneamente, dá-se a hidratação dos silicatos e aluminatos mais reativos do cimento, C_3A e C_3S , que libertam para a solução Ca^{2+} e OH^- , verificando-se um aumento de pH da solução. Uma das importantes reações que se dá nesta etapa é a formação da etringite na superfície do C_3A .

O gel inicial formado consiste essencialmente em aluminatos, embora se forme uma pequena quantidade de hidrato de silicato de cálcio (CSH, $C_3S_2H_3$) em redor dos grãos de C_3S . Dão-se os primeiros processos de nucleação com a formação, de sulfoaluminatos de cálcio a partir dos iões de Ca^{2+} , SO_4^{2-} e $Al(OH)^{-4}$. De seguida, dá-se o crescimento dos produtos de hidratação, cristalinos e amorfos. A evolução desse crescimento vai

dependem da quantidade de água disponível e das espécies existentes no local da reação, da concentração em solução das espécies das matérias-primas, da energia de ativação para os processos que envolvem cristalização e de efeitos estatísticos.

Passados aproximadamente 15 minutos, os grãos de cimento estão cobertos com uma camada protetora de produtos de hidratação. As reações terminam e o fluxo de calor diminui drasticamente.

- II. **período de indução (15min - 4h)** - Esta etapa é caracterizada por um fluxo de calor nulo e alterações a nível da condutância elétrica. Aqui predominam as reações dos aluminatos, dando-se o crescimento dos grãos de etringite e progressivo espessamento da camada de gel.

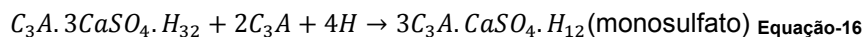
Se a concentração de SO_4^{2-} for muito baixa, dá-se uma excessiva nucleação e crescimento de produtos CAH, provocando rigidez à suspensão originando uma presa rápida (“flash set” ou “rapid hardening”). Se pelo contrário, a concentração de SO_4^{2-} for muito alta, dá-se uma massiva nucleação e crescimento de cristais de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pois os sulfatos de cálcio dissolvidos reagem com os aluminatos de cálcio e produzem a etringite ou monosulfatos.

Nesta etapa, a presença adequada de SO_4^{2-} é um fator de extrema importância. Contribui para a formação de etringite, espessamento da camada de CSH e aumento em solução dos iões Ca^{2+} e OH^- .

- III. **período de aceleração (4 - 8h)** - A velocidade das reações de hidratação do cimento começa a aumentar. O número e a energia das interações (físicas e químicas) entre as partículas do sistema em crescimento aumenta, convertendo rapidamente o sistema numa matriz rígida (início da presa). Assim, este período é caracterizado pelos seguintes fenómenos:

- rompimento da camada protetora por transformações físico-químicas dos hidratos (alterações na composição);
- quebra da camada protetora por efeitos de pressão osmótica;
- nucleação e crescimento dos produtos CSH devida à intensa hidratação do C_3S ;
- nucleação e crescimento dos produtos CH e recristalização da etringite e sua formação, levando à diminuição da concentração dos iões Ca^{2+} e SO_4^{2-} , enquanto o C_2S começa a sua hidratação.

- IV. **período de desaceleração (8 - 24h)** - Esta etapa é caracterizada pelo endurecimento da pasta do cimento ou do betão. Devido ao déficit de iões sulfato na água, a etringite é convertida em monosulfato.



Neste período de desaceleração, as reações de hidratação são controladas por processos de difusão. O volume dos poros diminui com o decorrer do tempo e com a razão água/cimento.

- V. **estágio final ou período de cura (24h - dias)** - A partir da redução da taxa de hidratação a maioria dos grãos de cimento já está completamente coberta por compostos hidratados, os grãos menores foram consumidos e o esqueleto sólido do composto passa a ganhar resistência mecânica significativa.

As reações de hidratação passam a ser predominantemente de natureza topoquímica. Este período tem duração de vários dias. Completamente hidratado, o cimento é constituído essencialmente por um gel de CSH e cristais de portlandite ($Ca(OH)_2$).

Na tabela 2.5 estão presentes os calores de hidratação bem como outras características inerentes a cada um dos principais componentes do cimento.

O CSH é o principal responsável pela resistência atingida no cimento endurecido. Note-se que estes silicatos hidratados somente são estáveis quando em contacto com soluções saturadas de hidróxido de cálcio.

Tabela 2.5 – Propriedades dos principais componentes do cimento (Neville, 1995)
(Coutinho A. S., 1988)

Componentes	Calor desenvolvido na Hidratação		Tensão de rotura após hidratação			Resistência Química
	J/g	Cal/g	7 Dias	28 Dias	1 Ano	
C₃S	502	120	42,5	50,0	72,5	Baixa, por necessitar de soluções sobressaturadas de $Ca(OH)_2$
C₂S	260	62	2,0	6,7	70,0	Média, por necessitar de contacto com soluções a pH<12
C₃A	867	207	2,0	3,4	6,7	Fraca por dar origem à formação do sulfoaluminato tricálcico
C₄AF	419	100	2,0	3,6	3,8	Boa

Em suma, o endurecimento hidráulico de cimento é fundamentalmente devido à hidratação de silicatos de cálcio embora outros compostos químicos, tais como os aluminatos, possam também participar no processo de endurecimento. Este processo é lento, pelo que, em geral, nunca se considera que as reações se completam mas que se atingiu um determinado grau de hidratação. (Coutinho J. S., 2002)

2.4 Fatores com influência nas resistências mecânicas do cimento

Apresentam-se seguidamente as características do cimento com influência nas resistências mecânicas, no âmbito desta dissertação.

2.4.1 Mineralogia do cimento

Cada um dos elementos principais minerais do cimento influencia as resistências, podendo esta ser evidenciada em idades iniciais ou finais, dependendo das reações de hidratação associadas e interação com elementos presentes no cimento. O gráfico da figura 2.7 ilustra a contribuição de cada mineral na evolução das resistências ao longo da maturidade do cimento.

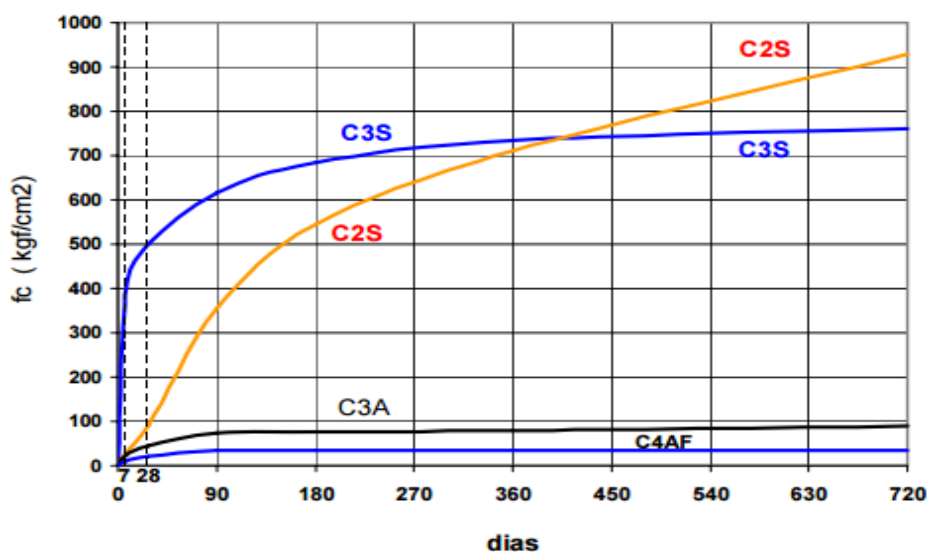


Figura 2.7 – Contribuição dos minerais do cimento nas resistências mecânicas ao longo do tempo (Bogue, 1955)

Pelo gráfico pode observar-se que o C₃S é responsável pelo desenvolvimento rápido da resistência mecânica às idades mais jovens do cimento, contribuindo fortemente para a libertação de calor na hidratação.

As formas monoclinicas M1 e M3 da alite, apresentam composição química diferente entre si, originando propriedades hidráulicas também diferentes o que provoca uma diferenciação no desenvolvimento das resistências mecânicas. Das duas, a forma monoclinica M1 é a mais reativa, pois esta propriedade depende, entre outros fatores, das modificações cristalográficas causadas aquando clinquerização. Estas modificações estão relacionadas com o conteúdo em MgO e SO₃, na formação mineralógica, conforme se pode observar na figura 2.8. Enquanto o MgO promove a formação de cristais de alite mais pequenos, o SO₃ origina cristais maiores, tem-se ainda que o MgO favorece a formação da forma M3 enquanto o SO₃ estabiliza a forma M1. (L. Xuerun; X. Wenlong; W. Shaopeng; T. Mingliang; S. Xiaodong, 2014)

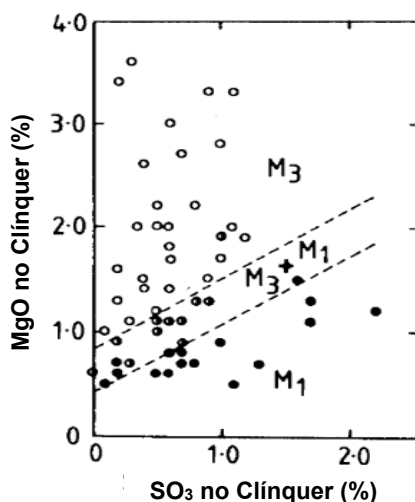


Figura 2.8 – Modificação polimórfica da alite dependendo do conteúdo de MgO e SO₃ no clínquer
(Maki I.; Goto K., 1982)

A análise das texturas do clínquer é importante para o controlo do processo e qualidade do cimento. Conforme afirmam Ichikawa & Kanaya (1997), as texturas dos constituintes cristalinos do clínquer de cimento variam consideravelmente com as condições de queima e exercem grande influência sobre a qualidade do produto resultante. A constituição da alite depende essencialmente da quantidade e do tipo de impurezas incorporadas na estrutura durante a sua cristalização a partir da fase líquida. A concentração dos componentes menores na alite depende, por sua vez, da taxa de crescimento bem como da sua concentração no líquido intersticial.

O crescimento da alite pode dividir-se em estável e instável, com texturas muito diferentes. O crescimento instável, no qual o cristal cresce a uma taxa elevada, incorpora um grande número de inclusões, levando a cristais de maior dimensão e a apresentar formas mais irregulares. A forma M1 da alite é promovida pela alta concentração de impurezas em solução sólida. Em relação ao crescimento estável, os cristais mais regulares ocorrem com uma menor quantidade de inclusões. Para a ocorrência da forma M3, a concentração de impurezas é mais baixa. Tendo em conta a alteração da textura da alite e o ambiente de crescimento, os primeiros estágios de clinquerização podem ser diferenciados conforme se segue:

- i. Ambiente 1: alta nucleação e taxa de crescimento lenta, predominando a nucleação;

- ii. Ambiente 2: baixa nucleação e taxa de crescimento alta, predominando o crescimento;
- iii. Ambiente 3: nucleação e taxa de crescimento baixas, continuação da nucleação e crescimento.

Com base nesta classificação, e estudos realizados por Ichikawa & Kanaya (1997), em que utilizando diferentes taxas de aquecimento e quantidades diferentes de elementos menores, os autores afirmam que estes fatores influenciam o tamanho de grão da alite e sua constituição.

O aumento do teor em Mg eleva a tensão superficial e reduz a viscosidade da fase líquida, causando uma sobressaturação no primeiro estágio de clinquerização, o que favorece processo de nucleação. Assim, forma-se mais quantidade de cristais e mais pequenos, constituídos essencialmente por M3. Com o aumento da taxa de aquecimento, a adição de Na favorece a formação de M1.

Quanto a conteúdos em P e S, sabe-se que estes elevam a viscosidade e a tensão superficial da fase líquida, promovendo um crescimento tipo 2 onde ocorre baixa nucleação e alta taxa de crescimento. Embora o P e S possam ter efeitos semelhantes sobre as propriedades da fase líquida, é o primeiro que apresenta um efeito mais pronunciado sobre a formação de M1. Este facto ser explicado pela sua maior solubilidade na alite, podendo ser 2,5 vezes superior à do S.

A influência dos componentes menores sobre a composição da alite é maior que a taxa de aquecimento. Reporta-se ainda que o Mg e o Na substituindo na estrutura da alite o Ca, promovem o crescimento da fase M3, enquanto o P e S substituindo o Si favorecem a formação da fase M1. (Ichikawa M.; Kanaya M., 1997)

O C_2S é também preponderante nas resistências mecânicas, sendo a sua contribuição moderada nas resistências a idades iniciais, pois o seu desenvolvimento na hidratação é lento. Embora se apresente em proporções mais reduzidas que a alite, a belite contribui de forma significativa nas resistências mecânicas em idades mais longas, sendo o calor libertado na hidratação mais baixo que o C_3S .

O passo mais importante do polimorfismo da belite consiste na transformação da fase β para γ e sua estabilização, pois na fase β o sistema cristalino tem ligações $Ca-O$ mais longas, que facilitam a hidratação, sendo por isso a fase desejada na clinquerização. Já a fase γ é considerada como sendo pouco “hidráulica” ou inerte, e por isso indesejável, devendo-se este facto à coordenação simétrica do ião cálcio e à forte ligação $Ca-O$, promovida pela baixa coordenação do cálcio. Dependendo das condições termodinâmicas, a forma β pode passar para a forma γ , variando o volume em 12%, pulverizando o clínquer. O arrefecimento a cerca de $670^\circ C$ resulta na fase monoclinica metaestável β , não se formando a partir da fase γ e caso não seja estabilizada no arrefecimento os polimorfos α e α' transformam-se em γ fragilizando o clínquer por aumento de volume. O processo de arrefecimento de clínquer é portanto o passo decisivo

na estabilização da fase β da belite. Na maioria dos clínqueres industriais a belite assume a estrutura do polimorfo β , podendo-se comprovar por difração de raio-X. (Regourd M.; Bigare M.; Guinir A., 1992)

A contribuição do C_3A para as resistências mecânicas do cimento é muito baixa, contribuindo também para uma baixa resistência química do cimento e gera grande libertação de calor na hidratação.

O C_4AF é o interveniente com menor contribuição nas resistências mecânicas, mas confere estabilidade ao cimento proporcionando-lhe elevada resistência química. O calor libertado aquando hidratação é baixo.

2.4.2 Sulfatos

No cimento, o teor em sulfatos não afeta apenas a presa, mas também o desenvolvimento da resistência à compressão. Foram já elaboradas diversas investigações acerca dos efeitos na variação do teor de sulfatos. É difícil abordar o tema de proporções adequadas deste constituinte, e é sempre arriscado tirar conclusões, pois para diferentes quantidades utilizadas otimizam-se diferentes propriedades, como exemplo, a resistência a diferentes idades. As quantidades necessárias para otimizar uma determinada propriedade num cimento podem não ser as mesmas para outro. A taxa de hidratação de C_3S e C_2S no cimento pode aumentar com o teor de sulfatos, até ao ponto ótimo. Este facto explica o acréscimo das resistências iniciais, mas não explica o decréscimo para quantidades superiores. (Taylor, 1997)

Um aumento no conteúdo de SO_3 acelera a reação da alite durante o primeiro dia de hidratação resultando numa maior formação de etringite e aumento da resistência a compressão em idades iniciais. No que respeita a resistência em idades mais avançadas do cimento, dá-se o oposto, verifica-se uma diminuição desta característica para os cimentos que contenham teores mais altos em SO_3 , por haver formação adicional de etringite, originando maior porosidade com consequências negativas nas resistências mecânicas. (Zajac M.; Le Saout G.; Lothenbach B., 2014)

2.4.3 Álcalis

Sabe-se que os álcalis têm influência significativa nas reações iniciais de hidratação do cimento. Reporta-se também que quando a quantidade de sulfatos disponíveis, na cozedura do clínquer, não é suficiente, os álcalis são incorporados na estrutura dos minerais, alterando-a. (Smaoui N.; Bérubé M.A.; Fournier B.; Bissonnette B.; Durand B., 2005)

Na figura 2.9, onde o teor em álcalis solúveis é quantificado por equivalente em óxido de potássio (K_2O -equivalente), verifica-se que um aumento no conteúdo destes elementos irá originar resistências iniciais mais elevadas enquanto as a longo prazo diminuem.

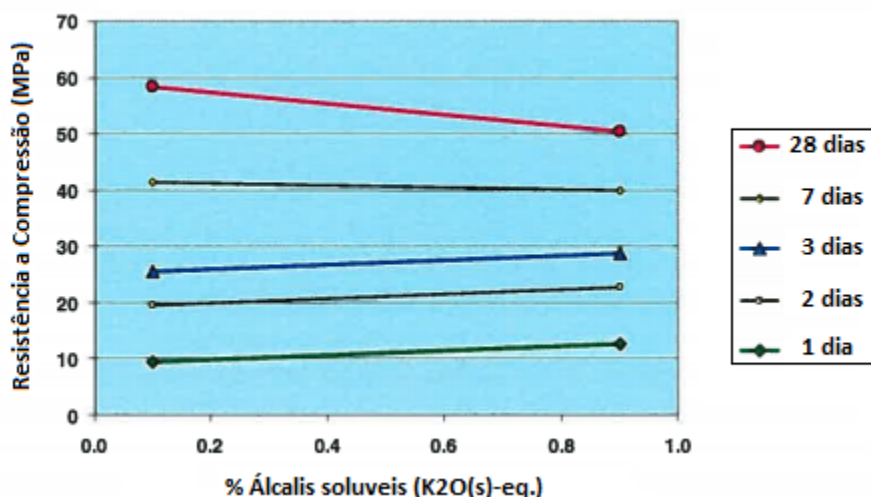


Figura 2.9 – Efeito dos álcalis na resistência à compressão (FLSmdith, 2007)

$$K_2O - \text{equivalent: } K_2O(s) - eq. = K_2O(s) + 1.52Na_2O(s) \text{ Equação-17}$$

Ainda no âmbito estrutural, (Mullick,2007), reporta que, na presença de conteúdos mais altos de álcalis, os produtos de hidratação tendem a apresentar uma forma menos cristalina e as pastas cimentícias uma microestrutura menos densa comparada com as que possuem baixo teor em álcalis, afetando as suas propriedades mecânicas. (Mullick, 2007)

2.4.4 Finura do cimento

Um dos passos finais na produção de cimento é a moagem de clínquer com adição de gesso, resultando deste passo partículas de cimento com formas e tamanhos diferentes. O tamanho das partículas tem especial influência na hidratação do cimento, pois é na sua superfície que se efetua tal processo. Daqui se retira que quanto maior a superfície específica, apresentada em cm^2/g (centímetro quadrado por grama de cimento), ou seja, quanto mais reduzidas forem as partículas de cimento, maior a velocidade de hidratação, e por conseguinte, mais rápida a libertação de calor, refletindo-se num desenvolvimento mais rápido das resistências mecânicas em idades iniciais. O método mais utilizado atualmente para avaliação desta característica é o método de Blaine, testando a permeabilidade do cimento ao ar. Pode verificar-se a influência da superfície específica na resistência mecânica do cimento pela figura 2.10.

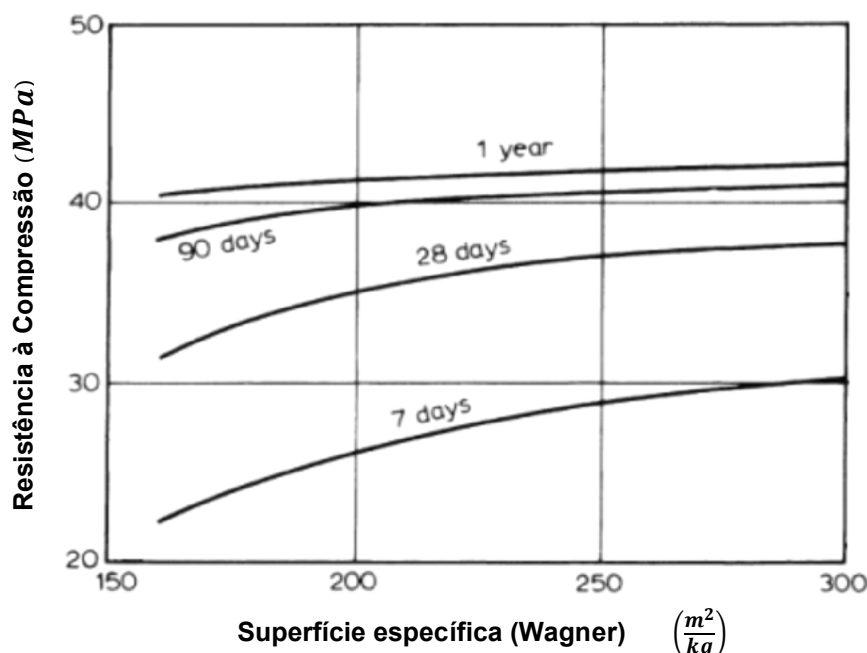


Figura 2.10 – Influência da superfície específica na resistência de cimentos
(Neville, 1995)

Pela figura 2.10, que relaciona a superfície específica com a resistência à compressão do cimento, pode comprovar-se um ganho significativo desta resistência em idades iniciais com o aumento da referida propriedade e vice-versa. Relativamente às idades finais, esta correlação não é tão pronunciada. (Hooton R. D.; Boyd A. J.; Bhadkamkar D. D., 2005)

É através da distribuição de tamanho de partícula que se avalia a quantidade relativa de partículas da amostra com um tamanho específico. Uma diferença nesta distribuição tem influência nas propriedades da argamassa e em especial nas resistências mecânicas do cimento, pelas razões supracitadas. (Bentz D. P.; Haecker C. J., 1999)

Reporta-se ainda que uma maior distribuição aumenta a densidade ou compactação do sistema, o que leva a crer que este resultado se revele um fator positivo na contribuição para o desenvolvimento das resistências mecânicas. (Wang A.; Zhang C.; Ningsheng Z., 1999)

A finura do cimento influencia outros fatores como por exemplo a quantidade de gesso a utilizar, que terá de aumentar caso esta propriedade aumente também, pois o C_3A disponível na hidratação é maior. Outro aspeto influenciado é a relação água/cimento que aumenta proporcionalmente com a superfície específica. Estas e outras condições, como o tempo de presa, são relevantes no desenvolvimento de resistências mecânicas por parte dos cimentos, no entanto nem todos foram estudados no âmbito desta tese. (Neville, 1995)

3 Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo são apresentados os materiais e processos experimentais adotados para formulação e análise de cimentos no âmbito da otimização de resistências mecânicas. Foi necessária a recolha, tratamento e seleção das matérias-primas, clínquer e gesso, para conceção dos cimentos de estudo. Esta componente experimental foi conduzida, no que respeita aos ensaios desenvolvidos e materiais utilizados, tendo como base as normas que atualmente vigoram e controlam a qualidade do cimento. Os equipamentos utilizados nesta componente do trabalho são descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Equipamentos utilizados na componente experimental

Denominação do equipamento		Marca	Modelo	Nr. Série
Aparelho de Difrração		Bruker	D4 Endeavor	-
Aparelho de Fluorescência		Panalytical	Axios Cement	-
Aparelho de peneiração		Alpine	200 LS	14213
Balança	Análítica (máx.54g)	METTLER TOLEDO	HB43-S	1123260051
	Análítica (máx.410g)	METTLER TOLEDO	PB403-A	1128491610
	(máx. 60Kg)	METTLER TOLEDO	SPIDER 1-60 L	2182235
Britador		-	-	-
Câmara húmida		Aralab	Fitoclima D1200	1052
Compactador		Ibertest	IB32.045E	162080
Estufa		-	-	-
Misturador		Ibertest	IB32.040F	171812
Moinho	anéis	HERZOG	HSM 100	2-011-167
	bolas	-	-	-
	discos	-	-	-
Peneiros 32, 45 e 90 µm		Analysensieb	200 LS	00520041
Permeabilímetro		Ibertest	AUTOBlaine	452527
Prensa	Compressão	Ibertest	Autotest 200/10	132436
	Flexão			

Relativamente aos resultados decorrentes da avaliação à flexão e compressão, o erro associado, considerando o equipamento, operador, entre outros, é de 6% e 3%, respetivamente.

3.1 Metodologia Experimental

Apresenta-se esquematicamente na figura 3.1 os passos para execução da componente experimental deste trabalho.

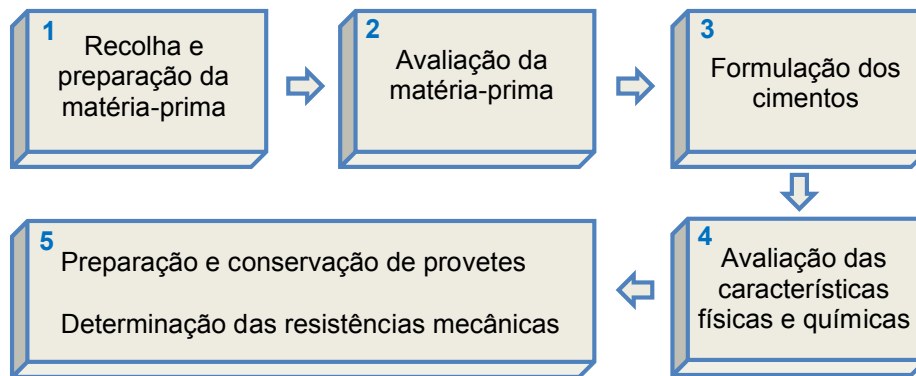


Figura 3.1 – Esquema da metodologia experimental adotada

Com base nesta metodologia, materiais e métodos apresentados neste capítulo, foram realizados ensaios às resistências mecânicas de cimentos, estudando-se em primeiro lugar a influência de diferentes teores mineralógicos, posteriormente a influência do teor em SO_3 e, finalmente, a influência das fases mineralógicas do C_3S .

3.2 Matérias-Primas utilizadas

3.2.1 Clínquer

Os clínques foram recolhidos através de colhedores instalados após os arrefecedores, dos fornos 5 e 6 do processo de fabrico da Secil/CMP Fábrica de Maceira-Liz, e seleccionados mediante os seus teores mineralógicos.

Para o estudo, pretendeu-se obter clínques com composição mineralógica diferente, para formulação de cimentos com uma variação gradual de teores de C_3S e C_2S . Para tal, procurou-se um clínquer com alto teor em C_3S e baixo em C_2S , e um outro com alto teor em C_2S mas baixo em C_3S .

A seleção foi efetuada com recurso às leituras de DRX e FRX (Difração e Fluorescência de Raio-X), após colheita, britagem (britador de maxilas), moagem (moinho de discos) e homogeneização da amostra. Nesta seleção, pretendeu manter-se constantes elementos como o C_3A , C_4AF , SO_3 , cal livre, entre outros, minimizando a variabilidade e características daí resultantes.

O clínquer selecionado foi acondicionado e devidamente identificado, evitando o contacto com agentes que pudessem causar a sua degradação. Esta metodologia foi seguida para todos os exemplares de clínquer de estudo.

3.2.2 Gesso

O gesso utilizado foi recolhido nas telas que ligam o local de descarga do fornecedor aos silos de armazenagem. Após recolha, efetuou-se a secagem em estufa a 50 °C durante 48 horas, britou-se num britador de maxilas, homogeneizou-se e acondicionou-se em recipiente hermético.

Para o estudo da influência do teor em SO₃ nas resistências do cimento, o gesso utilizado foi, após análise da sua composição por DRX, sujeito a uma redução do tamanho de partículas até que o seu resíduo fosse igual ao do cimento ao qual iria ser adicionado, tentando desta forma não interferir com as suas características granulométricas. Assim, o gesso foi sujeito a moagem em moinho de discos, e para afinação da finura, moído no moinho de anéis. Este passo consistiu num método de tentativa e erro em que, para a mesma quantidade, o gesso foi sujeito a moagem a diferentes tempos, até que se obtivesse o resíduo de peneiração a 90 µm próximo do resíduo dos cimentos de estudo a que foi adicionado.

3.2.3 Areia

A areia utilizada na preparação das argamassas para ensaio às resistências mecânicas do cimento é normalizada pela NP EN 196-1:2006, devendo cumprir a composição granulométrica apresentada na tabela 3.2. Esta areia normalizada CEN, conforme a ISO 679:2009, é produzida pela empresa Société Nouvelle du Littoral, com um teor de sílica $\geq 98\%$ e água $\leq 2\%$, acondicionada em sacos de plástico com um conteúdo de 1350 (± 5) gramas.

Tabela 3.2 – Composi  o granulométrica da areia utilizada

Abertura dos peneiros com malha quadrada (mm)	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
Resíduo acumulado (%)	0	7 \pm 5	33 \pm 5	67 \pm 5	87 \pm 5	99 \pm 1

3.2.4   gua

A   gua utilizada nos ensaios experimentais estava disponível nos laboratórios da empresa, e sendo um dos elementos fundamentais na hidrata  o do cimento, deve ser destilada ou desionizada, conforme NP EN 196-1:2006.

3.3 Prepar  o das amostras de cimento

Tendo em conta que cimentos diferentes têm propriedades e características t  mb  m elas diferentes, na elabora  o dos cimentos para efeitos experimentais, projetaram-se exemplares que fossem idênticos ao CEM I (cimento Portland), segundo a norma NP EN 197:2012. Este tipo de cimento consiste em 95% a 100% de clínquer, podendo conter até 5% de adi  o  es em massa.

3.3.1 Moagem

Atualmente, na indústria, as moagens de clínquer e matéria-prima são, maioritariamente, efetuadas com recurso a moinhos de bolas de liga de ferrocrômio e de tamanhos diferentes, consistindo os moinhos horizontais em aparelhos tubulares com movimento rotacional. As moagens de clínquer deste estudo foram realizadas no moinho de bolas de pequena escala, disponível no laboratório da empresa, utilizando-se 7 quilos de material, correspondendo a 98% (6860 g) e 2% (140 g), de clínquer e gesso respetivamente.

A moagem é influenciada por vários fatores, facilitando ou dificultando esta operação. Fatores que facilitam a moagem são, por exemplo, a redução do teor de sílica e aumento do conteúdo em alumina e dióxido de ferro na farinha que conduz a teores mais altos em C_4AF no clínquer e clínqueres com K_2O , MgO e cal livre mais elevados, sendo o principal fator favorável teores mais altos de alite e mais baixos de belite, relacionados em parte com o aumento da velocidade de arrefecimento do clínquer. (Duda, 1977) e (Frigione G.; Zenone F.; Esposito M., 1983)

Dependendo do teor mineralógico de cada clínquer, no que diz respeito ao C_2S e C_3S , é necessário o ajuste de tempo de moagem associado a cada um. Como o C_2S é o mineral mais difícil de moer entre os presentes no clínquer e, nos clínqueres utilizados neste estudo, a sua percentagem era mais elevada em alguns, teve-se nestes casos, uma redução na moendabilidade. (Arapí E.; Pinguli R.; Kola J.; Juka B., 2014) Desta forma, o tempo de moagem para o clínquer com maior teor em C_2S foi de 52 minutos enquanto para os de teor mais baixo apenas 50 minutos. A utilização de tempos de moagem diferentes teve como objetivo obter-se, no final desta etapa, cimentos de características semelhantes em termos de finura (resíduo de peneiração e superfície específica).

Posteriormente à moagem, procedeu-se à descarga do material com duração de 30 minutos, recorrendo a uma tampa perfurada do moinho. Finalmente, os cimentos foram homogeneizados e acondicionados em recipiente para o efeito, evitando-se contaminação e degradação.

3.3.2 Formulação de cimentos com diferente composição em C_3S e C_2S

Os cimentos 1 e 2, resultantes da moagem dos clínqueres 1 e 2 com gesso, foram misturados proporcionalmente, em massa, de forma a obterem-se exemplares com 2 kg e diferenças graduais na sua mineralogia. Esta operação foi executada com as proporções de cada cimento, 1 e 2, apresentadas na tabela 3.3:

Tabela 3.3 – Proporções utilizadas na formulação de cimentos com diferente composição mineralógica

% (massa)	Cimento I	Cimento II	Cimento III	Cimento IV	Cimento V	Cimento VI	Cimento VII	Cimento VIII
Cimento 1	100	70	65	60	55	50	40	0
Cimento 2	0	30	35	40	45	50	60	100

3.3.3 Formulação de cimentos com diferente teor em SO₃

Foi feito o estudo complementar da influência de diferentes percentagens de SO₃ nas resistências mecânicas para um mesmo cimento, e, para tal, utilizou-se o cimento 1. Adicionaram-se a este cimento diferentes quantidades de gesso, por forma a obter amostras com 2 kg, perspetivando que as composições em massa destas fossem 1,5%, 2,5%, 3,0% e 3,5% em SO₃, para os cimentos S1, S2, S3 e S4, respetivamente.

Neste estudo, o gesso utilizado foi adicionado diretamente ao cimento 1 já existente, não se procedendo ao processo de moagem de clínquer com a respetiva adição.

O balanço foi realizado conhecendo-se as composições de cada interveniente, tendo em conta a lei da conservação de massa num sistema, e como exemplo para um cimento Si, sendo i=1,2,3 e 4, consistiu em:

$$(Entra) = (Sai) \rightarrow m_{cimento\ 1} + m_{gesso} = m_{cimento\ Si} \quad \text{Equação-18}$$

Colocando a equação em ordem a $m_{cimento\ 1}$, vem: $m_{cimento\ 1} = m_{cimento\ Si} - m_{gesso}$ Equação-19

e,

$$(\%SO_{3\ cimento\ 1} \times m_{cimento\ 1}) + (\%SO_{3\ gesso} \times m_{gesso}) = (m_{cimento\ Si} \times \%SO_{3\ cimento\ Si}) \quad \text{Equação-20}$$

Pretendendo-se obter cimentos com %SO₃ de 1,5%, 2,5%, 3,0% e 3,5%, sabendo que $SO_{3\ gesso} = 33,68\ \%$, $m_{cimento\ Si} = 2000\ g$ e $SO_{3\ cimento\ 1} = 1,46\ \%$, tem-se como exemplo para o cimento S1 que:

$$m_{gesso} = \frac{(2000 \times \%SO_{3\ cimento\ S1}) - 29,2}{0,3222} \quad \text{Equação-21}$$

Substituindo na equação-21 os valores pretendidos para $\%SO_{3\ cimento\ S1}$, obteve-se a massa de gesso necessária a adicionar ao cimento, utilizando-se este valor também para cálculo da massa de cimento 1 a conjugar, através da equação-19.

3.3.4 Formulação de cimentos com diferente teor de fase monoclinica M1 do C₃S

Adicionalmente, no âmbito da investigação, colheram-se clínqueres, que deram origem ao cimento 3 e 4, dentro dos mesmos parâmetros que os anteriores, com preferência nas suas fases mineralógicas, especificamente as fases monoclinicas M1 e M3 do C₃S. Tendo como objetivo o estudo da influência destas fases nas resistências mecânicas, pretendia-se que os clínqueres colhidos apresentassem, comparativamente, alto teor em M1 e baixo em M3, tendo o outro baixo teor em M1 e alto em M3.

3.4 Ensaios de análise e caracterização

3.4.1 Análise por Fluorescência e Difração de Raio-X

Neste trabalho utilizaram-se as técnicas de espectrofotometria de fluorescência (FRX) e difração (DRX) de raio-X. As análises de FRX foram realizadas no equipamento Axios Cement da Panalytical, e as análises de DRX foram realizadas no difratômetro D4 Endeavor da Bruker. Estes equipamentos estão disponíveis no laboratório de controlo de processo da Secil de Maceira Liz, permitindo realizar análises a clínquer, cimentos sem e com adições, cinzas volantes, calcários, farinhas, gesso, entre outros, inclusive materiais de composição desconhecida.

A espectroscopia por FRX é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa da composição química das amostras. Consiste na exposição de uma determinada amostra sólida ou líquida a um feixe de radiação, neste caso raio-X, para a excitação e deteção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra. (Belmonte, 2005)

A difração de raios-X permite identificar compostos cristalinos sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Cerca de 95% dos sólidos podem ser descritos como materiais cristalinos e a DRX oferece uma identificação destes, funcionando como que de uma impressão digital se tratasse, através de um espectro, onde é registada a intensidade versus o ângulo 2θ da difração. Os átomos dos sólidos estão ordenados em planos cristalinos e separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Ao fazer incidir um feixe destes raios num cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenómeno de difração, conforme ilustrado na figura 3.2. A difração ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina), segundo a equação-22 (Albers A.; Melchiades F.; Machado R.; Baldo J.; Boschi A., 2002):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Equação-22}$$

onde:

n – número inteiro;
 λ – comprimento de onda de raio-X incidente;
 d – distância interplanar;
 θ – ângulo de difração.

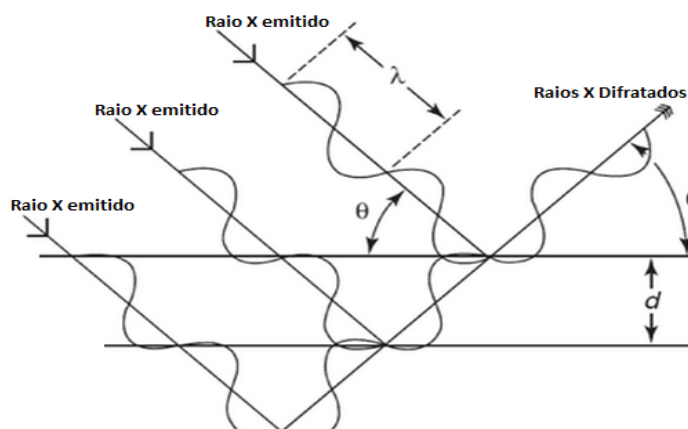
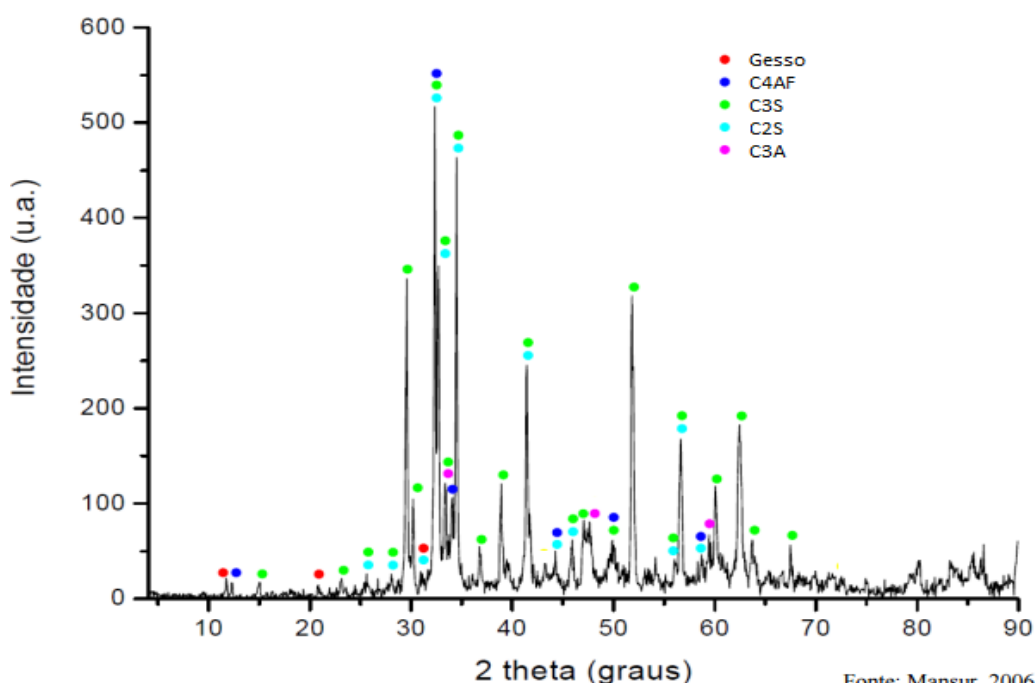


Figura 3.2 – Ilustração da difração de raios-X num arranjo cristalino
(Rocha A.; Nunes R.; Hirsch T., 2009)

Este método de análise de composição mineralógica permitiu identificar não só os minerais presentes numa determinada amostra, bem como diversas fases policristalinas dentro

dos minerais no âmbito deste estudo. Neste sentido, foram analisadas amostras de clínquer, gesso e cimento.

O procedimento para este tipo de análise das amostras de clínquer e gesso consistiu, em primeiro lugar, na moagem do material previamente britado, seguido de homogeneização por agitação. Finalmente, a amostra foi introduzida no sistema automático POLAB ACT, onde foi preparada para análise. O cimento sujeito a este tipo de análise não necessita da etapa de moagem. O sistema automático de receção de amostras faz o reconhecimento e preparação após serem introduzidos no seu programa os dados de identificação relativos ao material que se pretende analisar. Depois da preparação da pastilha da amostra, o equipamento envia-a para a análise de DRX ou FRX de onde retorna, após análise, ao aparelho inicial para destruição. A figura 3.3 ilustra um exemplo do espectro de DRX de um cimento.



Fonte: Mansur, 2006
Figura 3.3 – Espectro de DRX de um cimento (Mansur, 2006)

3.4.2 Determinação da massa volúmica

O ensaio de determinação da massa volúmica foi realizado num frasco volumétrico de Le Chatelier, conforme ilustrado pela figura 3.4. Consiste o método na medição do deslocamento de um líquido inerte em contacto com o cimento, como por exemplo a gasolina ou petróleo, no recipiente, antes e após lhe ter sido adicionada uma determinada quantidade de massa conhecida de cimento (65,00 gramas). Este ensaio tem particular interesse pois o resultado obtido é posteriormente utilizado para determinação da superfície específica (cm^2/g) ou Blaine.

O método foi realizado à temperatura de 20°C e consistiu em encher o frasco com pegasol até a marcação de 0-1 cm³ e passado tempo suficiente, que permitisse equilíbrio térmico, foi retirado o valor referente ao volume ocupado pelo líquido. Pesada a amostra de cimento, esta foi introduzida no frasco sem que ocorressem perdas de massa, sendo que no final do enchimento o frasco foi sujeito a rotação, para libertação de bolhas de ar aprisionadas no sólido. Após novo período de equilíbrio térmico, foi lido o novo valor para o volume de líquido, podendo calcular-se a massa específica para cada cimento através da equação-23 (Albuquerque P.; Krahenbuhl M.):

$$\rho_s = \frac{m_s}{(V_f - V_i)} \quad \text{Equação-23}$$

onde:

ρ_s – massa volúmica do cimento ($\frac{g}{cm^3}$);
 m_s – massa de cimento (g);
 V_f – volume final no frasco (cm³);
 V_i – volume inicial no frasco (cm³).

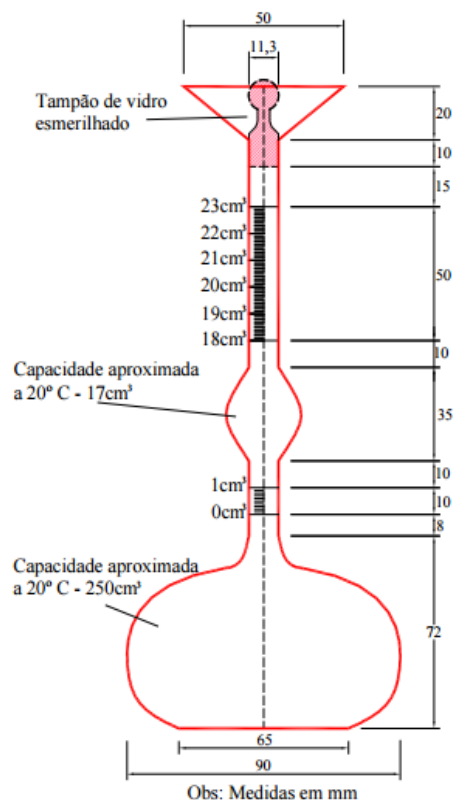


Figura 3.4 – Exemplo de frasco volumétrico de Le Châtelier
 (Albuquerque P.; Krahenbuhl M.)

3.4.3 Determinação da Finura

A finura é uma característica importante no cimento, como tal, torna-se imperativo o seu controlo, apresentando-se os métodos utilizados neste trabalho para determinação da superfície específica e granulometria.

Foram determinadas a superfície específica e a granulometria de todos os cimentos estudados neste trabalho, servindo esta avaliação para confirmação da proximidade destas características entre eles, pois pretendia-se que os desvios induzidos por estas nas resistências mecânicas fossem minimizados. Estes métodos foram efetuados segundo a NP EN 196-6:2010.

3.4.3.1 Método de Blaine (Determinação da superfície Específica)

Este método é realizado quantificando-se o tempo que uma dada quantidade de ar demora a atravessar uma camada compacta de cimento com dimensão e porosidade específicas. Em condições normalizadas, a superfície específica é proporcional a \sqrt{t} onde t é o tempo de escoamento de determinada quantidade de ar através da camada compacta de cimento. Um parâmetro a ter em conta para os referidos cálculos é a porosidade do leito da camada de cimento. A porosidade “ e ” terá de ser igual a 0,500, conseguindo-se este valor quando a massa de cimento pesada para ensaio, for igual à sua densidade vezes o volume da

camada de cimento vezes a porosidade pretendida. É, portanto, necessário saber a massa volúmica do cimento para que se possa proceder aos cálculos da superfície específica.

Pode então calcular-se a superfície específica das amostras de cimento utilizando-se a equação-24:

$$S = \frac{K}{\rho} \times \frac{\sqrt{e^3}}{(1-e)} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{10 \times \eta}} \quad \text{Equação-24} \quad \text{onde:}$$

K – é a constante do aparelho (proveniente da calibração);

S – superfície específica da amostra $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}\right)$;

e – porosidade da camada;

t – tempo medido em segundos (s);

ρ – massa volúmica do cimento $\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$;

η – viscosidade do ar à temperatura do ensaio ($\text{Pa} \cdot s$). (NP.EN.196-6, 2010)

Este ensaio foi realizado com recurso ao permeabilímetro disponível nos laboratórios de controlo de qualidade da empresa. Consiste o método na pesagem de uma determinada quantidade de cimento, calculada a partir da massa volúmica obtida pelo método já descrito, e compactação desta numa célula utilizando-se um pistão, onde se forma uma camada apta ao ensaio de permeabilidade. Depois de introduzidos os valores relativos ao cimento no aparelho, neste caso, a massa volúmica e porosidade, este faz a leitura do tempo decorrido calculando, pela fórmula previamente descrita, a superfície específica. O tempo é calculado tendo em conta a descida de um líquido não volátil, não higroscópico e de baixa densidade, como, por exemplo, o dibutilftalato, desde que este atravessa o sensor do nível de início de ensaio até que passa pelo sensor do nível de final de ensaio, descida esta proporcionada pelo ar que atravessa os poros da camada de cimento, conforme se pode perceber pela figura 3.5.



Legenda:

- A – Célula e pistão;
- B – Recetor da célula;
- C – Visor;
- D – Painel de comandos;
- E – Sensor de nível inicial;
- F – Sensor de nível final;
- G – Líquido não volátil.

Figura 3.5 – Permeabilímetro de Blaine

3.4.3.2 Método de peneiração por jato de ar (Determinação da granulometria)

O método de peneiração por jato de ar consiste na determinação da distribuição granulométrica de aglomerados de partículas, utilizando para esta determinação o equipamento de peneiração por jato de ar (figura 3.6) e os peneiros com malhas metálicas de 32 µm, 45 µm e 90 µm de abertura conforme ISO 3310-1.

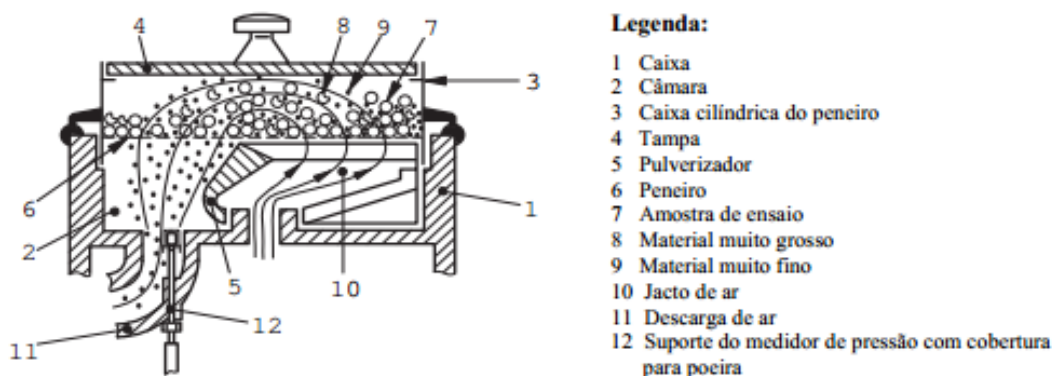


Figura 3.6 – Equipamento de peneiração por jato de ar (NP.EN.196-6, 2010)

Determinou-se a percentagem de cimento seco cujos grãos têm dimensões superiores às malhas específicas dos peneiros iniciando-se o ensaio com a pesagem de (25 ± 0.5) g da amostra. Colocada a amostra no peneiro, tapando-se para evitar perdas, acionou-se o aparelho que cria um jato de ar e, simultaneamente, vácuo na câmara onde se encontra a amostra. Esta operação teve a duração de 5 minutos, nos quais é necessário ter atenção ao material que adere à tampa, desprendendo-o através de batimentos na mesma, com auxílio de um martelo de borracha. O material retido e escovado do peneiro foi, após esta operação, recolhido e pesado para cálculo do resíduo através da equação-25:

$$M = \frac{R}{m} \times 100 \text{ Equação-25}$$

onde:

M – percentagem da massa retida (%);
 R – massa de resíduo retido no peneiro (g);
 m – massa da amostra de cimento a analisar (g). (NP.EN.196-6, 2010)

Este ensaio foi realizado três vezes para cada cimento, em cada peneiro, tendo-se utilizado os peneiros de 32 µm, 45 µm e 90 µm. Apresentou-se os resultados desta operação como a média aritmética das três avaliações.

3.5 Preparação de Provete

Para os ensaios às resistências mecânicas dos cimentos, foi necessária a realização de provetes de forma prismática com dimensões de 40 mm x 40 mm x 160 mm. Estes provetes são fabricados com uma argamassa plástica, contendo uma parte de cimento, três partes de areia

normalizada e meia parte de água, onde a razão água/cimento em massa é de 0,50. Correspondem estas proporções a 225 g de água, 450 g de cimento e 1350 g de areia, perfazendo-se a totalidade necessária para 3 provetes por cada molde. Para a realização dos ensaios mecânicos, fizeram-se 3 moldes para cada cimento, equivalendo a 9 provetes, obtendo-se a quantidade necessária para a realização dos testes a 2 dias, 7 dias e 28 dias, ou seja, 3 provetes para cada idade, conforme a NP EN 196-1:2006.

3.5.1 Amassadura (Misturador)

O misturador utilizado consiste num recipiente em aço inoxidável de 5 l de capacidade e uma pá misturadora do mesmo material com formas e dimensões apresentadas na figura 3.7.

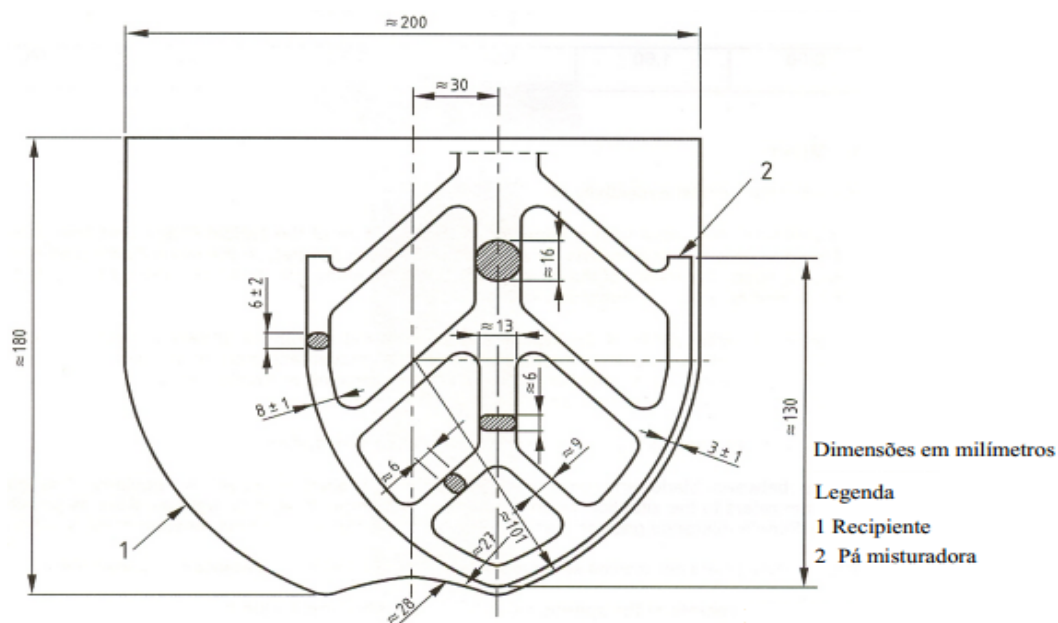


Figura 3.7 – Exemplificação de recipiente e pá misturadora para amassadura (NP.EN.196-1, 2006)

Apresenta-se o procedimento para introdução de constituintes da amassadura que consistiu em:

1. Colocou-se, após pesagem, o cimento e a água no recipiente do misturador, acionando-o na velocidade lenta (140 rotações/minuto), durante 30 segundos;
2. Passados estes, adicionou-se a areia uniformemente, num período de 30 segundos;
3. Alterou-se a velocidade do misturador para rápida (285 rotações/minuto) nos seguintes 30 segundos;
4. Seguiu-se um período de paragem de 90 segundos em que os primeiros 30 serviram para retirar, com o auxílio de uma espátula de borracha, a argamassa aderente às superfícies em que esteve em contacto, colocando-a no centro do recipiente;

5. O período de amassadura acaba com 60 segundos em que o misturador está à velocidade rápida.

Após o processo de mistura dos intervenientes da amassadura procedeu-se à moldagem e compactação.

3.5.2 Moldagem e Compactação

Na preparação dos provetes, estes devem ser moldados logo após a amassadura. A mistura é introduzida em duas camadas no molde (figura 3.10), este é fixo ao compactador e oleado para que o cimento, quando endurecido, não adira à superfície do mesmo e seja facilitado o processo de desmoldagem.

Esta etapa consistiu nos seguintes passos:

1. Encheram-se os três compartimentos horizontais do molde com cerca de 300 gramas de argamassa e estendeu-se a camada com auxílio da espátula grande (figura 3.8), removendo o excedente;

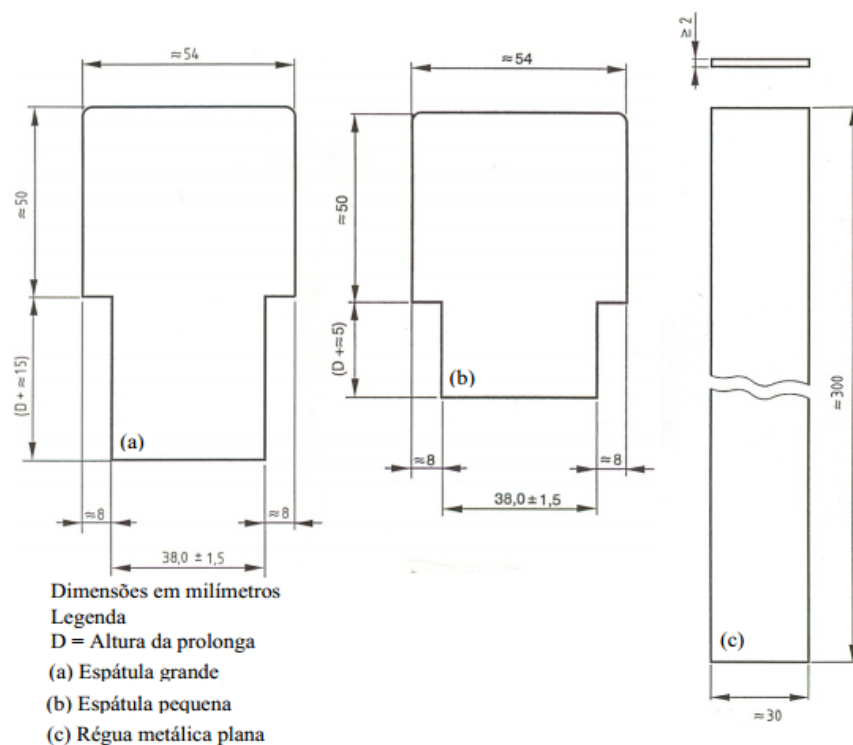


Figura 3.8 – Exemplo de espátulas e régua metálica utilizadas na etapa de moldagem (NP.EN.196-1, 2006)

2. Compactou-se a camada acionando o compactador (figura 3.9) que produz 60 pancadas em 60 segundos;
3. Introduziu-se a segunda camada repetindo o primeiro passo, mas desta vez utilizou-se a espátula menor (figura 3.8) para estender a camada;
4. Repetiu-se a compactação (60 pancadas em 60 segundos);

5. Terminada a compactação, retirou-se o molde do compactador e removeu-se o excesso de argamassa recorrendo à régua metálica, através de movimentos transversais de serra, terminando-se esta etapa com o alisamento da superfície conforme ilustração na figura 3.10;
6. Moldados e compactados os provetes de ensaio para determinação das resistências mecânicas, estes passam a fase de acondicionamento.

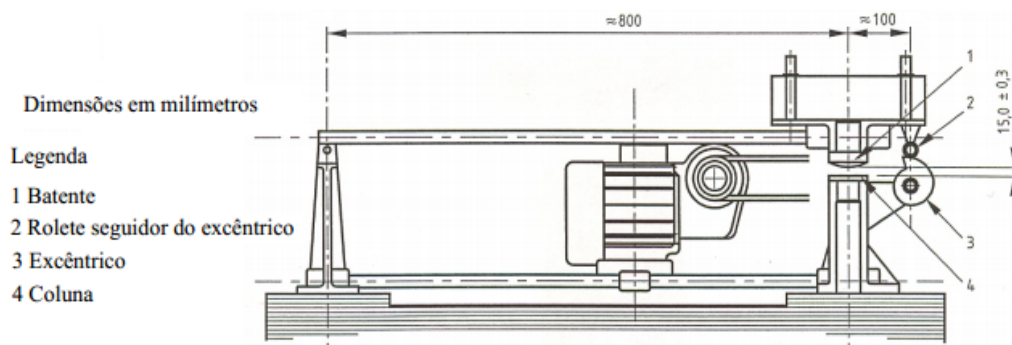


Figura 3.9 – Exemplo de compactador (NP.EN.196-1, 2006)

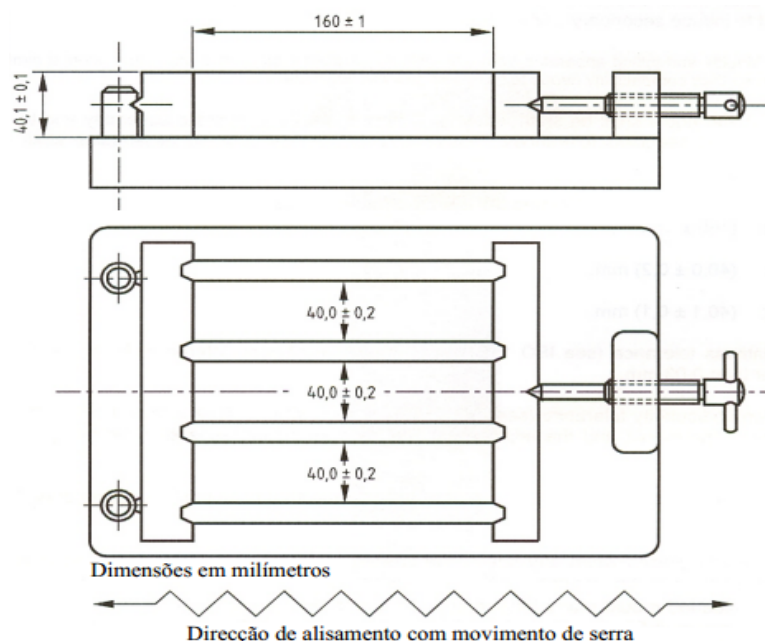


Figura 3.10 – Exemplo de molde para preparação de provetes (NP.EN.196-1, 2006)

3.5.3 Acondicionamento dos provetes de teste

Após compactação, os moldes foram identificados e tapados com uma placa de vidro, sem que houvesse contacto com a argamassa, conservados em câmara húmida a uma temperatura de $(20,0 \pm 1,0) ^\circ\text{C}$ e humidade relativa não inferior a 90%, durante 24 horas.

A desmoldagem foi realizada através de batimentos no molde, com auxílio de um martelo de cobre, material com menos dureza que o aço dos moldes, sem que houvesse contacto direto com os provetes e evitando danificá-los. Conservaram-se os provetes, previamente identificados, até a data de ensaio às resistências mecânicas, totalmente submersos em água potável a uma temperatura de $(20,0 \pm 1,0) ^\circ\text{C}$.

3.6 Determinação de Resistências Mecânicas

A idade dos provetes foi calculada a partir do momento da amassadura, ou seja, no momento em que se misturaram o cimento com a água, efetuando-se os ensaios de resistência à compressão, dentro dos limites apresentados na tabela 3.4:

Tabela 3.4 – Tempo de tolerância para ensaio de resistências mecânicas

Idade (dias)	Tolerância (horas)
2	0,5
7	2
28	8

3.6.1 Ensaio de Resistência à Flexão

Iniciou-se este ensaio colocando-se no equipamento de ensaio cada um dos três provetes, com uma das faces laterais de moldagem sobre dois cilindros e apoiado nos batentes. A carga foi aplicada verticalmente pelo cilindro de carga na face oposta à de apoio (figura 3.11), a uma velocidade de 50 (± 10) N/s, até rotura.

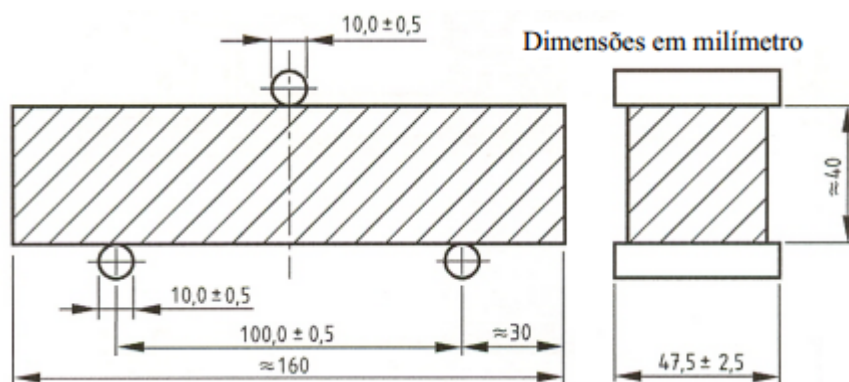


Figura 3.11 – Ilustração do dispositivo de carga para ensaio de resistência à flexão (NP.EN.196-1, 2006)

Deste ensaio sobraram no final os semi-prismas, conservados para posterior ensaio da resistência à compressão. Os valores de resistência à flexão de cada provete foram calculados segundo a equação-26:

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3} \text{ Equação-26}$$

onde:

R_f – resistência à flexão, (MPa);

b – lado da secção quadrada do prisma, (mm);

F_f – carga aplicada no centro do prisma no momento de rotura, (N – Newton);

l – distância entre apoios, (mm). (NP.EN.196-1, 2006)

Como, para cada idade, havia três provetes, o resultado deste ensaio consiste na média aritmética dos valores resultantes dos três valores de flexão obtidos.

3.6.2 Ensaio de Resistência à Compressão

Este ensaio foi efetuado utilizando as duas metades de cada provete resultantes do ensaio da resistência à flexão. Cada semi-prisma foi colocado no equipamento de ensaio (figura 3.12) nos pratos da prensa para que ambos ficassem sobre as faces laterais de moldagem e equidistantes longitudinalmente, sendo a carga aplicada uniformemente e à velocidade de 2400 (± 200) N/s até rotura.

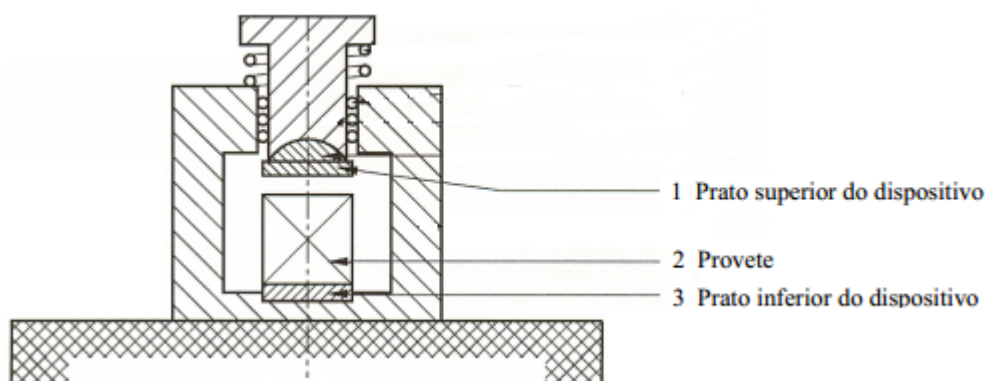


Figura 3.12 – Dispositivo de carga para ensaio de resistência à compressão (NP.EN.196-1, 2006)

Os valores de resistência à compressão de cada provete são calculados segundo a equação-27:

$$R_C = \frac{F_C}{1600} \text{ Equação-27}$$

onde:

R_C – resistência à compressão, (MPa);

F_C – carga máxima de rotura, (N – Newton);

1600 – área dos pratos do dispositivo (40mm x 40mm), (mm^2). (NP.EN.196-1, 2006)

A resistência à compressão determinada foi considerada como sendo a média aritmética dos valores obtidos em relação aos seis semi-prismas de cada cimento.

4 Apresentação e análise de resultados

São, neste capítulo, apresentados e analisados os resultados obtidos nos ensaios realizados aos cimentos de estudo, sendo também descritas nesta exposição as decisões tomadas ao longo da investigação no que respeita a ensaios complementares.

Os resultados aqui presentes são relativos às propriedades químicas, físicas e mecânicas dos cimentos elaborados, procurando-se, no percurso da apresentação, analisá-los com o apoio da informação documentada e resultante de outros estudos. São também estabelecidas análises comparativas entre os exemplares, em termos de interação e diferenças das suas características, de forma a compreender o seu comportamento no âmbito do trabalho.

As análises de caracterização aqui apresentadas resultam da utilização da instrumentação de análise de controlo de processo e qualidade, disponível nos laboratórios da Secil/CMP Fábrica de Maceira-Liz.

4.1 Clínquer

Na sequência da metodologia experimental, foram colhidas várias amostras de clínquer, sendo escolhidas quatro no decorrer das fases dos trabalhos, para formulação de cimentos e consequente execução de ensaios às suas resistências mecânicas.

4.1.1 Caracterização Química

Apresentam-se neste capítulo as características químicas e mineralógicas dos clínqueres selecionados.

4.1.1.1 Análise química por FRX

Encontram-se apresentados na tabela 4.1 os resultados obtidos da análise química por FRX efetuada aos quatro clínqueres deste estudo.

Pode observar-se pela tabela que as composições dos clínqueres se encontram dentro dos parâmetros normais, conforme descrito anteriormente neste documento. As principais diferenças entre os clínqueres desta análise estão relacionadas com os teores em SO_3 , K_2O e Na_2O . Verifica-se então que, em percentagem, os clínqueres 2 e 4 apresentam valores superiores nesta composição em relação ao 1 e 3. Este facto é inerente à constituição da matéria-prima e condições operatórias do forno de clinquerização no momento de produção.

Tabela 4.1 – Análise química por FRX aos clínques de estudo

Designação		Clínquer 1	Clínquer 2	Clínquer 3	Clínquer 4
Composição (%)	CaO	66,50	63,86	66,26	64,30
	SiO ₂	21,85	20,99	22,29	21,18
	Al ₂ O ₃	4,74	4,98	4,62	4,77
	Fe ₂ O ₃	3,23	3,25	3,60	3,46
	MgO	2,01	2,00	1,87	1,89
	SO ₃	0,33	2,67	1,11	2,66
	K ₂ O	0,05	1,03	0,31	0,84
	Na ₂ O	0,14	0,29	0,18	0,24
	Outros	0,42	0,62	0,44	0,58

4.1.1.2 Análise mineralógica por DRX

A composição mineralógica principal dos clínques selecionados para formulação de cimentos, submetidos posteriormente à avaliação das resistências mecânicas, encontra-se exposta na tabela 4.2. Pode confirmar-se a diferença nos teores mineralógicos destes, em relação ao C₂S e C₃S, conforme planeado no processo de seleção, descrito previamente no ponto 3.2.1. Verifica-se, em relação aos clínques utilizados, tendo em conta a matéria-prima de origem, que sua produção decorreu com normalidade não apresentando valores para cal livre que reflitam uma má cozedura ou arrefecimento deficiente.

Tabela 4.2 – Resultados da análise por DRX aos clínques de estudo

Designação		Clínquer 1	Clínquer 2	Clínquer 3	Clínquer 4
Composição (%)	C ₃ S (M3)	46,45	22,52	48,70	24,28
	C ₃ S (M1)	23,50	36,61	18,58	33,19
	C ₃ S (total)	69,95	59,13	67,28	57,47
	C ₂ S (β)	9,86	21,12	12,84	23,15
	C ₄ AF	14,57	10,83	12,98	12,14
	C ₃ A	2,72	2,98	3,10	1,67
	Cal livre	0,89	1,58	1,11	0,87

É de particular interesse observar que a composição química, apresentada no ponto anterior, relativa aos clínques 1 e 3, é idêntica, indicando baixa percentagem em SO₃, Na₂O e K₂O comparativamente aos clínques 2 e 4, que têm valores mais altos. Note-se também a repercussão da quantidade destes elementos na composição mineralógica, especificamente nos teores das fases M1 e M3 do C₃S. Descreveu-se anteriormente o efeito do SO₃, conjuntamente com o MgO, no favorecimento de formação, aquando clinquerização, das fases monoclinicas do C₃S, onde se refere também a influência da presença de impurezas no aparecimento destas

fases. Pode confirmar-se pela análise anterior, por FRX, que um aumento do teor de SO_3 na clínquerização, quando se mantém constante a quantidade de MgO , há predominância da fase monoclinica M1 do C_3S , e vice-versa, conforme exposto na análise por DRX.

Para que a percepção das diferenças existentes na composição mineralógica de cada clínquer seja melhorada, apresenta-se o gráfico da figura 4.1.

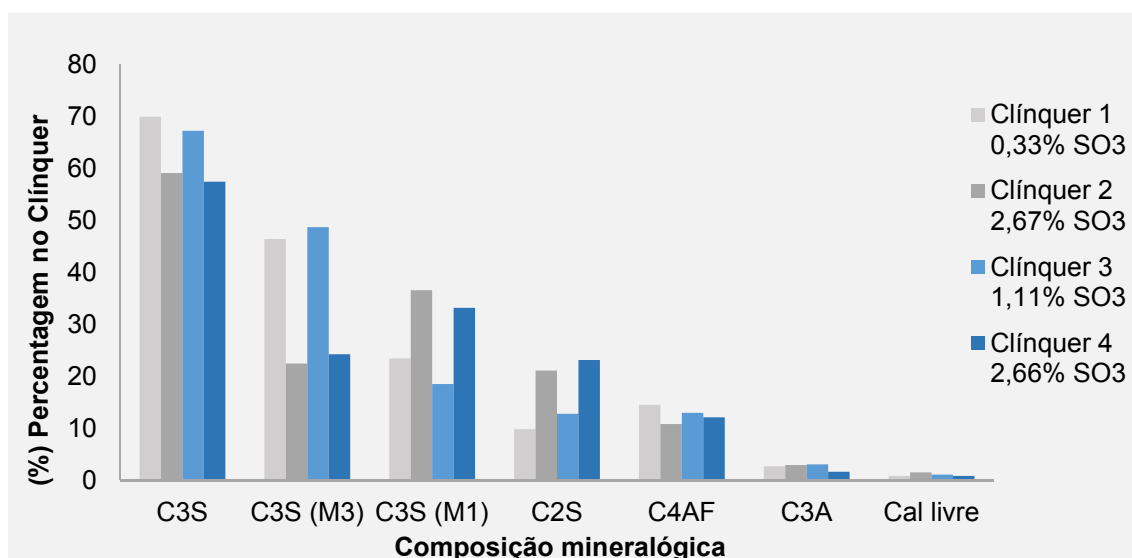


Figura 4.1 – Composição mineralógica dos clínqueres

4.2 Gesso

Apresentam-se os dados relativos ao gesso utilizado para formulação de cimentos no âmbito deste trabalho.

4.2.1 Caracterização geral do gesso

Para o processo de moagem, o gesso utilizado apresentava granulometria grosseira e idêntica à apresentada pelo clínquer a que foi adicionado, consequência do processo de britagem a que ambos foram previamente sujeitos. O teor em SO_3 desta matéria-prima era de 33,68%, recorrendo-se ao método de avaliação por difração de raios-X para esta determinação. O gesso utilizado na adição a cimentos após moagem, e conforme exposto no capítulo de materiais e métodos experimentais, foi previamente sujeito a processo de moagem no moinho de anéis para afinação de granulometria. Obteve-se o resultado de 4,3% de acumulado para o peneiro de 90 μm e, de modo suplementar, a densidade foi determinada em 2,38 g/dm^3 .

4.3 Cimentos

Neste capítulo estão presentes as análises realizadas às características químicas, físicas e mineralógicas bem como a determinação das resistências mecânicas dos cimentos utilizados no âmbito desta dissertação.

Efetuar-se-á a apresentação dos resultados dos ensaios de estudo da influência de:

- Mineralogia,
- teor em SO_3 ,
- fases mineralógicas do C_3S ,

nas resistências mecânicas à flexão e compressão dos cimentos. Embora presentes, os resultados da resistência à flexão, são de menor importância, como tal a análise destes é apenas superficial.

As resistências mecânicas apresentadas foram determinadas de acordo com o procedimento experimental descrito na secção 3.6, aplicado a todas as amostras de cimento dos respetivos ensaios. Os testes a estas resistências foram executados às idades de 2, 7 e 28 dias, utilizando-se 3 prismas para flexão e 6 semi-prismas para compressão a cada idade. As resistências apresentadas correspondem à média aritmética dos valores obtidos, calculada para cada idade.

4.3.1 Estudo da influência da mineralogia nas resistências mecânicas

Pretende-se com este ensaio determinar a composição mineralógica do cimento que, a curto e longo prazo, garanta resistências mecânicas mais altas, seguindo os critérios de conformidade estabelecidos pelas normas em vigor.

4.3.1.1 Caracterização Química por FRX

Nas tabelas que se seguem, encontram-se os resultados da análise química por fluorescência de raio-X efetuada aos cimentos neste estudo.

Os resultados obtidos pela análise de FRX aos cimentos 1 e 2, tabela 4.3, às pastilhas prensadas das amostras, encontram-se dentro dos parâmetros normais, bem como os cimentos de I a VIII, tabela 4.4, derivados destes.

Tabela 4.3 – Resultados da análise por FRX aos cimentos 1 e 2

Designação		Cimento 1	Cimento 2
Composição (%)	Na_2O	0,15	0,27
	K_2O	0,18	1,05
	$\text{K}_2\text{O-eq.}$	0,41	1,46
	SO_3	1,46	3,09
	Cl	0,04	0,27

Os valores relativos a K₂O-equivalente, presentes na tabela 4.3 e 4.4 foram calculados com o auxílio da equação-17 apresentada no capítulo 2.4.3, os quais serão posteriormente auxiliares na interpretação dos resultados dos ensaios às resistências mecânicas.

Tabela 4.4 – Análise de cimentos com diferente teor mineralógico por FRX

Designação		Cimento I	Cimento II	Cimento III	Cimento IV	Cimento V	Cimento VI	Cimento VII	Cimento VIII
Composição (%)	Na ₂ O	0,15	0,17	0,19	0,19	0,20	0,21	0,22	0,27
	K ₂ O	0,18	0,44	0,50	0,54	0,58	0,62	0,71	1,05
	K ₂ O-eq.	0,41	0,70	0,79	0,83	0,89	0,94	1,05	1,46
	SO ₃	1,46	1,79	2,02	2,10	2,18	2,25	2,43	3,09
	Cl	0,04	0,10	0,12	0,13	0,14	0,16	0,18	0,27

4.3.1.2 Caracterização mineralógica por DRX

Efetuuou-se a análise mineralógica de cada cimento utilizado, estando estes sob forma de pastilhas prensadas aquando análise, onde os resultados desta se apresentam nas tabelas 4.5 e 4.6.

Tabela 4.5 – Análise mineralógica dos cimentos 1 e 2 por DRX

Designação		Cimento 1	Cimento 2
Composição (%)	C ₃ S (M3)	48,22	23,13
	C ₃ S (M1)	20,08	32,41
	C ₃ S (total)	68,30	55,54
	C ₂ S (β)	10,14	20,17
	C ₄ AF	12,57	9,60
	C ₃ A	3,16	3,37
	Cal livre	0,91	1,98

Tabela 4.6 – Análise mineralógica dos cimentos de I a VIII por DRX

Designação		Cimento I	Cimento II	Cimento III	Cimento IV	Cimento V	Cimento VI	Cimento VII	Cimento VIII
Composição (%)	C ₃ S (M3)	48,22	39,45	39,95	37,50	35,51	32,93	28,53	23,13
	C ₃ S (M1)	20,08	26,98	24,90	26,65	27,58	29,95	33,14	32,41
	C ₃ S(total)	68,30	66,43	64,85	64,15	63,09	62,88	61,67	55,54
	C ₂ S (β)	10,14	13,04	13,17	13,88	15,21	15,72	16,62	20,17
	C ₄ AF	12,57	13,31	11,37	11,41	10,29	10,64	10,36	9,60
	C ₃ A	3,16	3,22	3,27	3,09	3,27	3,40	3,24	3,37
	Cal livre	0,91	0,78	0,96	1,16	1,08	1,23	1,27	1,98

As proporções mineralógicas presentes nos cimentos permanecem em concordância com as apresentadas anteriormente para os clínques tendo em conta a adição de gesso efetuada. Das análises de FRX e DRX pode confirmar-se que, quando, com a primeira técnica, se verifica maior quantidade em álcalis, MgO e SO₃, com a segunda técnica de análise observa-se menor teor em C₃S e maior em C₂S, para os cimentos aqui estudados. Já a fase mineralógica do C₃S, nestas condições, é predominantemente a M1.

4.3.1.3 Caracterização Física

Determinação da massa volúmica

O conhecimento da massa volúmica dos cimentos é essencial para a determinação da superfície específica e um dado importante para averiguar a presença de material inerte, onde um valor inferior a 3,05 g/cm³ é indicativo de um cimento adulterado, mal cozido ou ainda parcialmente hidratado. (Coutinho A. S., 1988)

Atualmente, não existem valores específicos normalizados para a massa volúmica do cimento, pois, no decorrer do seu processamento, são-lhe incluídas adições cuja massa volúmica é inferior à do próprio cimento.

Pode observar-se, na tabela 4.7, que os cimentos utilizados neste ensaio de análise no âmbito desta investigação apresentam massas volúmicas superiores a 3,05 g/cm³, não evidenciando qualquer tipo de anomalia no que respeita à presença de material inerte, apenas cimento e gesso. O mesmo se conclui para os restantes cimentos, apresentados na tabela 4.8, resultado da combinação dos primeiros.

Tabela 4.7 – Massa volúmica dos cimentos 1 e 2

Designação		Cimento 1	Cimento 2
Avaliação	Massa (g)	65,32	65,46
	Volume (cm ³)	20,60	20,90
	Massa volúmica ($\frac{g}{cm^3}$)	3,17	3,13

Observa-se que a massa volúmica das amostras utilizadas no estudo da influência da mineralogia nas resistências mecânicas, tabela 4.8, assume uma diferença gradual e decrescente nesta característica, resultado da mistura proporcional dos cimentos 1 e 2 de origem.

Tabela 4.8 – Massa volúmica dos cimentos de I a VIII com diferente teor mineralógico

Designação		Cimento I	Cimento II	Cimento III	Cimento IV	Cimento V	Cimento VI	Cimento VII	Cimento VIII
Avaliação	Massa (g)	65,32	65,34	65,30	65,10	65,24	65,43	65,13	65,46
	Volume (cm ³)	20,60	20,70	20,70	20,70	20,70	20,80	20,70	20,90
	Massa volúmica ($\frac{g}{cm^3}$)	3,17	3,16	3,16	3,15	3,15	3,15	3,15	3,13

Determinação da superfície específica

As reações de hidratação têm início à superfície dos grãos de cimento e, por isso, o material disponível para a reação corresponde a área total da sua superfície. É, portanto, necessário determinar esta característica de forma a avaliar a conformidade dos cimentos de estudo, evitando alterações nas suas resistências mecânicas proporcionadas pela variação desta propriedade.

A regulamentação que vigora atualmente não especifica valores mínimos da finura, nem em termos de resíduo de peneiração nem em termos de superfície específica (Blaine). Geralmente, um cimento Portland apresenta uma superfície específica acima de 3200 cm²/g. (Neville, 1995)

Na tabela 4.9 pode observar-se a superfície específica determinada para cada um dos cimentos neste estudo. Em relação aos cimentos 1 e 2, utilizados no mesmo ensaio, verifica-se que a característica apresentada cumpre os parâmetros regulamentares estabelecidos inicialmente. A reprodutibilidade, apresentada pela norma NP EN 196-6:2010, para este método de determinação da finura, é de aproximadamente 100 cm²/g.

Tabela 4.9 – Blaine dos cimentos 1 e 2

Designação	Cimento 1	Cimento 2
Blaine ($\frac{cm^2}{g}$)	3326	3454

Pela tabela 4.10 verifica-se que os cimentos em que se propunha uma diferença mineralógica, apresentam, como desejado, uma superfície específica próxima.

Tabela 4.10 – Blaine dos cimentos de I a VIII com diferente teor mineralógico

Designação	Cimento I	Cimento II	Cimento III	Cimento IV	Cimento V	Cimento VI	Cimento VII	Cimento VIII
Blaine ($\frac{cm^2}{g}$)	3326	3368	3386	3402	3404	3426	3434	3454

Determinação Granulométrica

Tem-se em conta, nos dias de hoje, que, para se obter uma elevada resistência aos primeiros dias em cimentos com determinada superfície específica, a granulometria deve ser tal que 50% dos grãos esteja contido abaixo dos 30 μm . (Coutinho J. S., 2006)

Determinou-se a percentagem de cimento cujos grãos têm dimensões superiores às da malha especificada em cada peneiro pelo método descrito no ponto 3.4.3.2, apresentando-se os resultados desta análise a cada cimento nos gráficos das figuras seguintes. A granulometria dos cimentos 1 e 2, figura 4.2, utilizados na avaliação da influência da mineralogia nas resistências mecânicas, não apresentam entre si desfasamento superior a 1%. Este facto demonstra aptidão das amostras preparadas para a execução dos posteriores passos experimentais e que a metodologia antecedente decorreu corretamente.

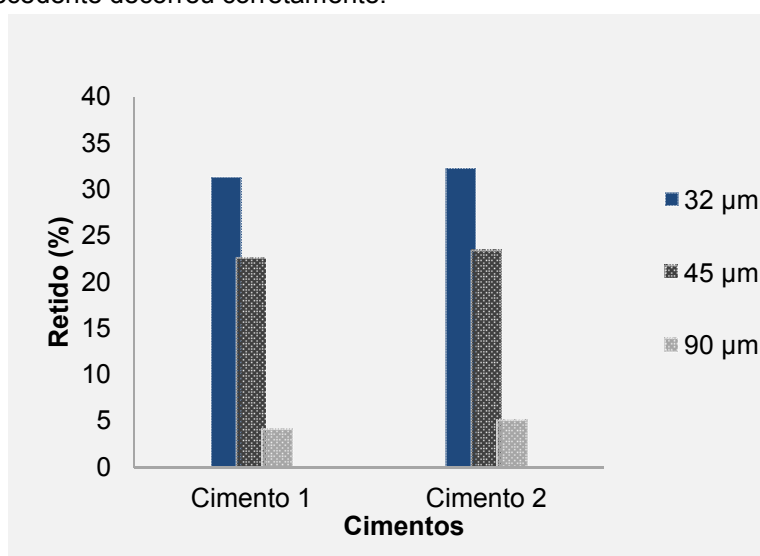


Figura 4.2 – Análise granulométrica dos cimentos 1 e 2

Os cimentos presentes no gráfico da figura 4.3, por derivarem dos cimentos 1 e 2, não exibem diferenças significativas no tamanho de grão, estando assim minimizada a possível perturbação da variação desta característica nas resistências mecânicas.

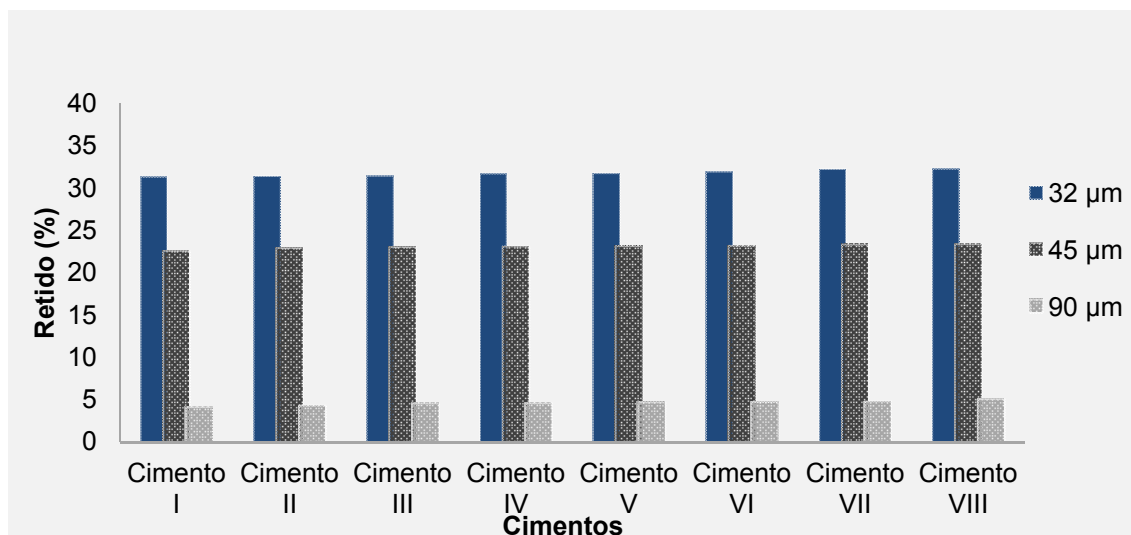


Figura 4.3 – Análise granulométrica dos cimentos de I a VIII com diferente teor mineralógico

Estão dispostas em anexo II as tabelas 0.1 e 0.3 com os resultados referentes aos ensaios de peneiração por jato de ar, utilizados para construção dos gráficos das figuras 4.2 e 4.3. Verifica-se que, apesar dos valores apresentados não serem estritamente coincidentes entre os cimentos do mesmo ensaio, o que anularia qualquer interferência causada pela finura, não ocorreram divergências significativas passíveis de influência nas resistências mecânicas e que pudessem comprometer os resultados dos ensaios.

Relativamente às características físicas apresentadas, pode concluir-se que a etapa de moagem de clínquer se manteve controlada, conduzindo a cimentos de finura adequada à execução da investigação. É importante referir que as etapas de moagem foram realizadas à escala laboratorial, não havendo proporcionalidade direta com as efetuadas industrialmente, que ocorrem de forma seletiva e contínua em relação à granulometria.

4.3.1.4 Determinação das resistências mecânicas

Resistência à Flexão

Os resultados do referido ensaio apresentam-se graficamente, podendo no entanto recorrer-se à tabela 0.5 presente em anexo II para confirmação de valores.

Pode observar-se pela figura 4.4 que a resistência à flexão dos cimentos não apresenta variações significativas dentro da mesma idade, obtém-se apenas a variação máxima de 1,4 MPa para os 2 dias, 0,9 MPa para os 7 dias e 0,8 MPa aos 28 dias. O desfaseamento na resistência à flexão diminui com o tempo, e poderá apresentar uma possível equidade, entre estes cimentos, em idades mais avançadas que aquelas aqui estudadas.

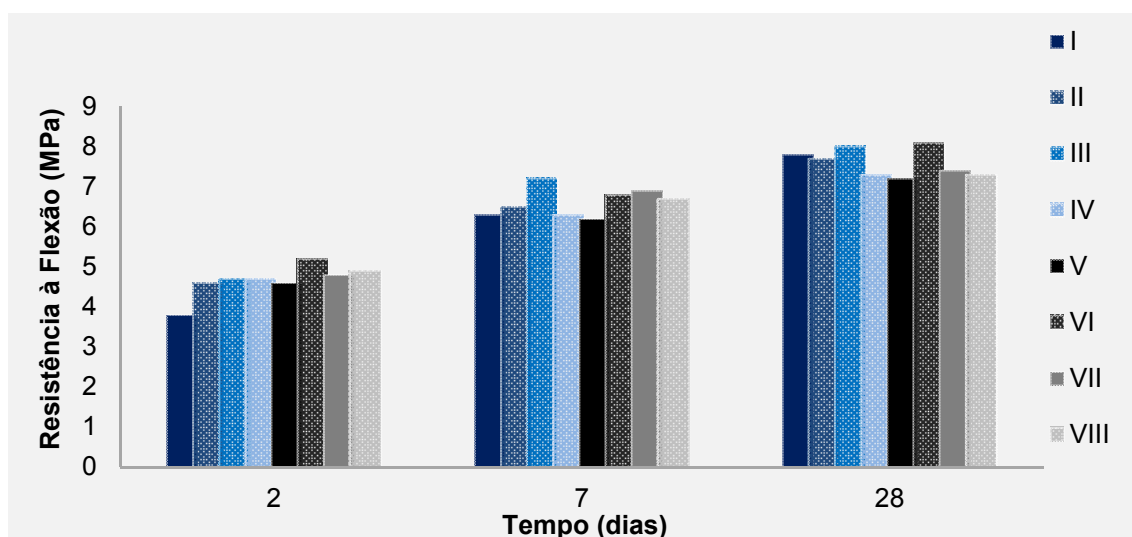


Figura 4.4 – Resistência à flexão para os cimentos de I a VIII com diferente teor mineralógico

Resistência à Compressão

Apresentam-se graficamente os resultados obtidos para a determinação da resistência à compressão deste ensaio, estando estes também disponível no anexo II, tabela 0.6.

Os resultados da determinação da resistência à compressão neste ensaio, presentes no gráfico da figura 4.5, revelam que, contrariamente ao espectável, os cimentos com maior percentagem em C_3S apresentam menor resistência aos dois dias de hidratação, comparando-se com os cimentos que têm menor quantidade deste mineral. Sabe-se que o mineral com maior contribuição para as resistências mecânicas iniciais do cimento é o C_3S e as suas reações de hidratação dão-se mais rapidamente que as do C_2S , em que o desenvolvimento é mais lento e a sua contribuição neste sentido é pronunciada em idades mais longas. Posto isto, era esperado que, segundo a composição mineralógica destes cimentos, o cimento I fosse o mais resistente aos dois dias de hidratação.

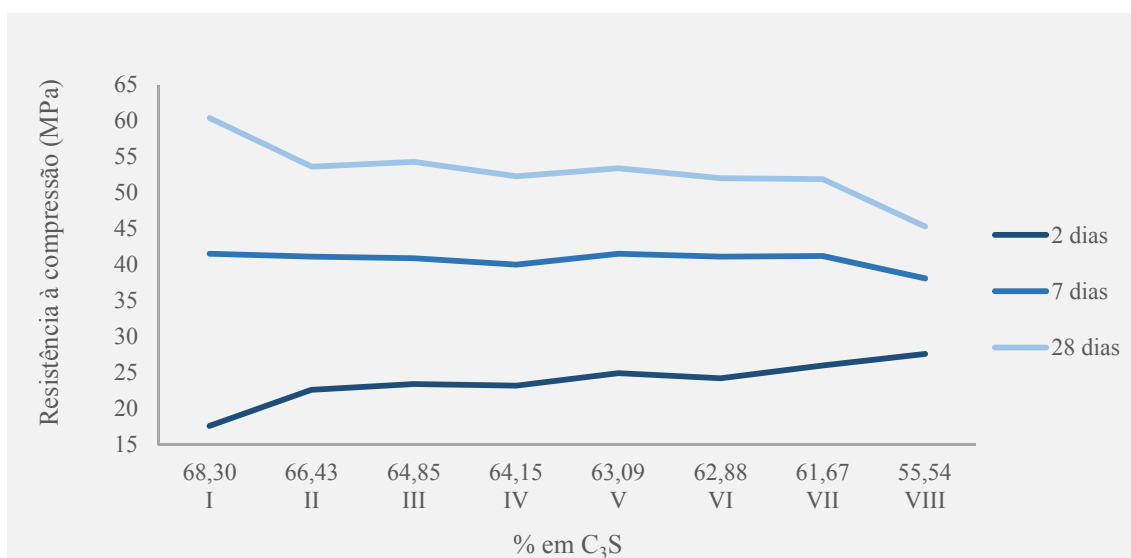


Figura 4.5 - Resistência à compressão para os cimentos de I a VIII com diferente teor mineralógico

Verifica-se que o crescimento de resistência à compressão nos 7 e 28 dias é mais pronunciado para o cimento I e menor para o cimento VIII, enquanto os restantes, de composição e características intermédias, se mantêm mais próximos nestas idades.

4.3.2 Estudo da influência do teor em SO_3 nas resistências mecânicas

Com este ensaio pretende-se avaliar a influência que diferentes composições em SO_3 têm nas resistências mecânicas dos cimentos. O fator que motivou a execução deste ensaio complementar, relaciona-se com os resultados obtidos no ensaio anterior. Pela análise química de fluorescência de raios-X, efetuada aos cimentos desse ensaio, verifica-se que o teor em SO_3 não se mantém constante, podendo ser um fator influente na avaliação das resistências.

Estes cimentos, conforme previamente referido, advêm do cimento 1, ao qual foram adicionadas diferentes quantidades de gesso por forma a estabelecer a diferença entre eles no teor em SO_3 .

4.3.2.1 Caracterização Química por FRX

Os resultados obtidos pela análise de FRX aos cimentos de S1 a S4, tabela 4.11, às pastilhas prensadas das amostras, encontram-se dentro dos parâmetros normais, onde os valores relativos a K₂O-equivalente, aí presentes, foram calculados com o auxílio da equação-17 apresentada no capítulo 2.4.3.

Tabela 4.11 – Análise por FRX aos cimentos com diferente teor em SO₃

Designação		Cimento S1	Cimento S2	Cimento S3	Cimento S4
Composição (%)	Na ₂ O	0,15	0,14	0,14	0,14
	K ₂ O	0,18	0,20	0,20	0,20
	K ₂ O-eq.	0,41	0,41	0,42	0,41
	SO ₃	1,46	2,43	2,91	3,41
	Cl	0,04	0,04	0,04	0,04

Pode observar-se pela tabela apresentada que a diferença em termos percentuais relativamente ao teor em SO₃ foi cumprido, podendo assim assegurar-se a eficiência dos ensaios.

4.3.2.2 Caracterização mineralógica por DRX

Na tabela 4.12 estão presentes os teores mineralógicos dos cimentos de S1 a S4 obtidos por difração da raio-X.

Tabela 4.12 – Análise por DRX aos cimentos com diferente teor em SO₃

Designação		Cimento S1	Cimento S2	Cimento S3	Cimento S4
Composição (%)	C ₃ S	68,30	66,66	65,02	65,12
	C ₂ S	10,14	9,24	9,59	8,82
	C ₄ AF	12,57	12,14	12,58	12,11
	C ₃ A	3,16	3,36	2,89	2,94
	Cal livre	0,91	0,36	0,50	0,41

Pode observar-se pelos resultados da tabela apresentada que há uma diminuição em termos absolutos de mineralogia, respetivamente do cimento S1 para o S4, decorrente da adição de gesso, conforme espectável.

4.3.2.3 Caracterização Física

Determinação da massa volúmica

Os cimentos utilizados no estudo da influência dos sulfatos nas resistências mecânicas apresentam um decréscimo gradual na sua massa volúmica, tabela 4.13, passando de 3,17 g/cm³, relativo ao cimento de origem, até 3,11 g/cm³. Tal facto deve-se à incorporação de diferentes quantidades de gesso, elemento com menor densidade que o cimento (2,3-2,4 g/cm³), formulando-se exemplares com variação no teor de SO₃, conforme previamente se apresentou nas características químicas.

Tabela 4.13 – Massa volúmica dos cimentos com diferente teor em SO₃

Designação		Cimento S1	Cimento S2	Cimento S3	Cimento S4
Avaliação	Massa (g)	65,32	65,33	65,41	65,38
	Volume (cm ³)	20,60	20,80	20,90	21,00
	Massa volúmica ($\frac{g}{cm^3}$)	3,17	3,14	3,13	3,11

Observa-se aqui que os cimentos utilizados neste ensaio apresentam massas volúmicas superiores a 3,05 g/cm³, aprovando-se assim a sua conformidade.

Determinação da superfície específica

Seguidamente apresenta-se a superfície específica determinada para os cimentos de S1 a S4, tabela 4.14, onde se observa um aumento gradual nesta característica nos cimentos à medida que foi sendo adicionado gesso, do S1 para o S4, respetivamente. Este facto será explicado mais à frente quando forem introduzidos os resultados da superfície específica do próximo ensaio.

Tabela 4.14 – Blaine dos cimentos com diferente teor em SO₃

Designação	Cimento S1	Cimento S2	Cimento S3	Cimento S4
Blaine ($\frac{cm^2}{g}$)	3326	3475	3547	3702

Determinação Granulométrica

Os resultados da avaliação granulométrica para os cimentos utilizados na avaliação da influência do teor de sulfatos nas resistências mecânicas, figura 4.6, apresentam valores muito próximos e dentro da conformidade desejada. Deve-se esta ocorrência ao facto de derivarem do mesmo exemplar, o cimento 1, e do gesso adicionado ter sido controlado quanto à sua finura.

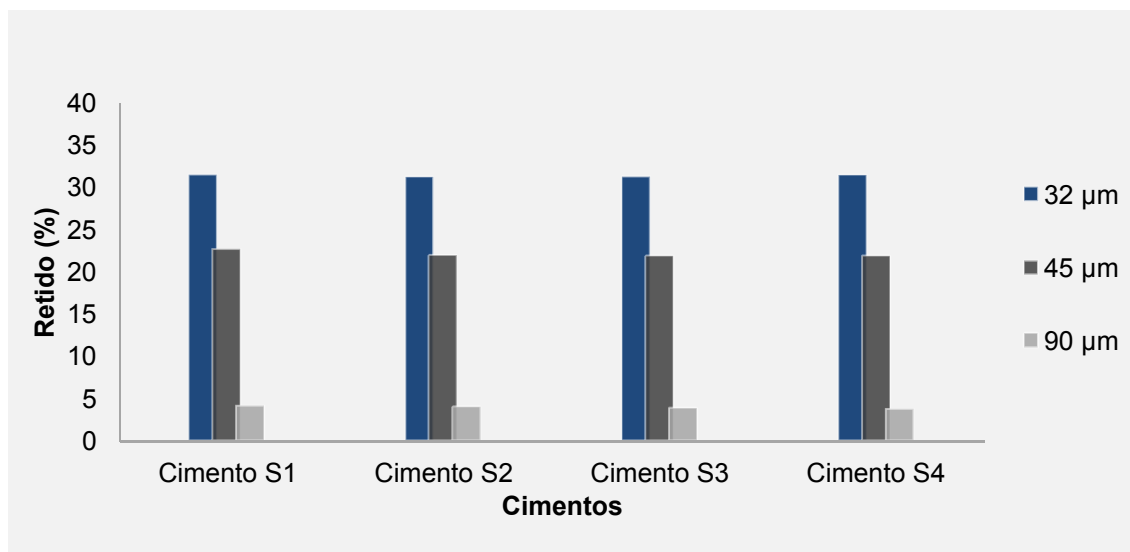


Figura 4.6 – Análise granulométrica dos cimentos com diferente teor em SO₃

Está presente em anexo II a tabela 0.4 com os resultados referentes à determinação da granulometria por peneiração por jato de ar, utilizados para construção do gráfico da figura 4.6.

4.3.2.4 Determinação das resistências mecânicas

Resistência à Flexão

Estão presentes na tabela 4.15 e gráfico da figura 4.7 os resultados decorrentes da análise da influência do teor em SO₃ na resistência à flexão dos cimentos em estudo.

Tabela 4.15 – Resistência à flexão para os cimentos com diferente teor em SO₃

Designação		Resistência à Flexão (MPa)			
		Cimento S1	Cimento S2	Cimento S3	Cimento S4
Idade (dias)	2	3,8	4,3	4,2	4,0
	7	6,3	6,9	5,9	6,1
	28	7,8	8,0	7,7	8,2

Observa-se pela figura 4.7 que não é evidente que o teor em SO₃ seja um fator que proporcione diferenças significativas na resistência à flexão, pois em qualquer das idades consideradas, pode observar-se a proximidade destes valores. O resultado aqui apresentado para o cimento S2, aos 7 dias, é um indicador que a avaliação da resistência à flexão é suscetível de apresentar valores com maior variação e, por isso, menos esclarecedores que a compressão. Este facto deve-se, em parte, ao número de amostras utilizadas para cada determinação da média da resistência, em que para a compressão são utilizados 6 semi-prismas e para a flexão apenas 3.

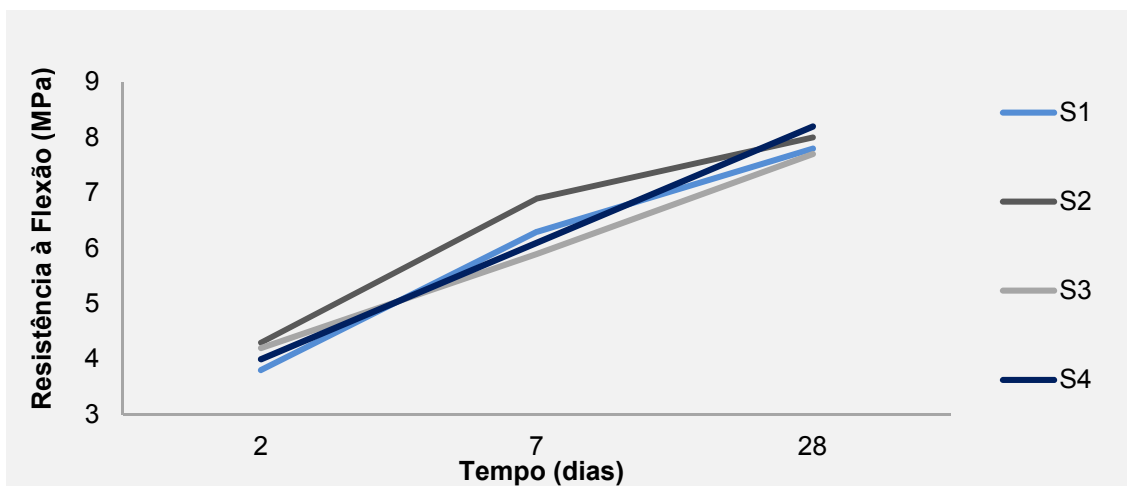


Figura 4.7 - Resistência à flexão para os cimentos com diferente teor em SO_3

4.3.2.5 Resistência à Compressão

Os resultados da avaliação da influência do teor em SO_3 na resistência à compressão apresentam-se na tabela 4.16 e gráfico da figura 4.8. Pode observar-se que, para o mesmo cimento mas com diferentes quantidades de SO_3 , tendo em conta as idades apresentadas para a hidratação, ocorre variação na resistência à compressão. Pode verificar-se ainda, pela análise de DRX disponível para cada um destes cimentos, que a soma $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S}$ diminui do cimento S1 para o S4, diminuição esta proporcionada pela adição de diferentes quantidades de gesso a cada amostra. Por outro lado, quanto menor a quantidade de elementos com características hidráulicas, para o mesmo cimento, menor será a sua resistência mecânica. Posto isto, comprova-se, conforme descrito no ponto 2.4.2, que um aumento no conteúdo de SO_3 provoca aceleração nas reações de hidratação, resultando num aumento da resistência à compressão em idades iniciais e diminuição desta a idades finais.

Tabela 4.16 – Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor em SO_3

Designação		Resistência à Compressão (MPa)			
		Cimento S1	Cimento S2	Cimento S3	Cimento S4
Idade (dias)	2	17,6	21,4	22,1	21,4
	7	41,5	39,6	39,7	40,1
	28	60,4	54,6	52,0	52,7

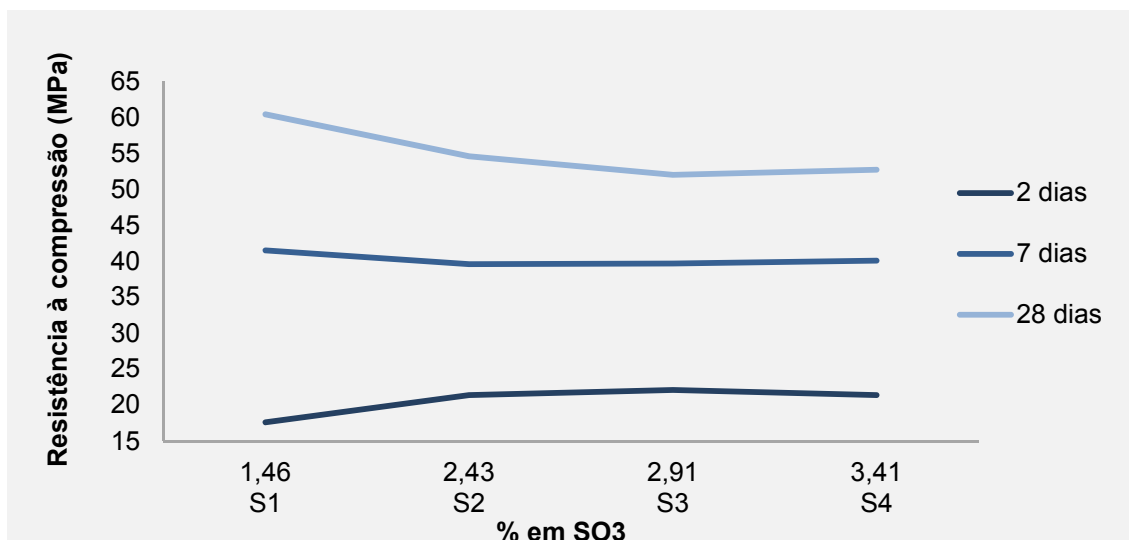


Figura 4.8 – Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor em SO_3

Conforme descrito, um objetivo deste ensaio era verificar se havia interferência no ganho de resistências mecânicas relativamente ao ensaio anterior, proporcionada pela diferença no teor em SO_3 , onde se propunha fazer variar apenas o teor mineralógico. Em termos de comparação, pode verificar-se pelo gráfico da figura 4.9 que, se for feita a substituição do cimento I do ensaio anterior pelo cimento S3 do presente ensaio, com teor em SO_3 próximo do cimento VIII, observa-se uma menor diferença de resistência à compressão a todas as idades.

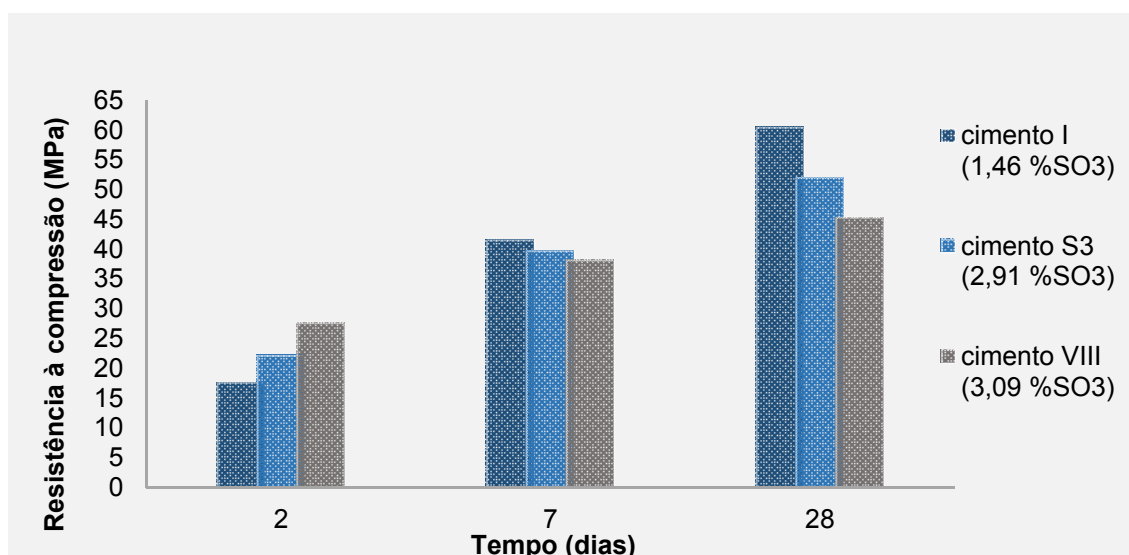


Figura 4.9 – Comparação de resultados de resistência para os cimentos com diferente teor em SO_3

É importante relembrar que foi através do cimento 1 que se obteve o cimento I e os cimentos S, em que aos últimos foi adicionada uma determinada quantidade de gesso para execução do presente ensaio. Com a aproximação no teor em SO_3 , dos cimentos S3 e VIII, aponta-se nas resistências mecânicas uma diferença de 5,5 MPa aos 2 dias e 6,7 MPa aos 28 dias, quando a diferença, antes da aproximação do teor considerado, era 10,0 MPa e 15,1 MPa,

para os 2 e 28 dias, respetivamente. Esta comparação corrobora que, efetivamente, existe interferência nas resistências estudadas, proporcionadas pela diferença em SO_3 , nos cimentos do ensaio da influência da mineralogia nas resistências mecânicas.

4.3.3 Influência da fase mineralógica M1 do C3S nas resistências mecânicas

Este ensaio complementar teve como objetivo estudar a influência da presença de fases mineralógicas do C₃S nas resistências mecânicas de cimentos. Este ensaio teve como base dois clínqueres de características semelhantes em termos mineralógicos aos utilizados no ensaio de influência da mineralogia nas resistências mecânicas.

4.3.3.1 Caracterização Química por FRX

Os resultados obtidos pela análise de FRX aos cimentos 3 e 4, tabela 4.17, às pastilhas prensadas das amostras, encontram-se dentro dos parâmetros normais, onde os valores relativos a K_2O -equivalente, aí presentes, foram calculados com o auxílio da equação-17 apresentada no capítulo 2.4.3.

Tabela 4.17 – Resultados da análise por FRX aos cimentos 3 e 4

Designação		Cimento 3	Cimento 4
Composição (%)	Na_2O	0,16	0,23
	K_2O	0,27	0,87
	K_2O -eq.	0,50	1,22
	SO_3	3,12	3,29
	Cl	0,03	0,23

Como demarcado anteriormente na análise de clínquer, continua evidente, pela tabela 4.17, a diferença nos teores de Na_2O , K_2O e SO_3 , em que, comparando os cimentos 1 e 3, estes apresentam valores inferiores em relação aos restantes, o 2 e 4. Relativamente ao cimento 3 já não se verifica pois na etapa de moagem de clínquer, foi utilizada uma quantidade de gesso diferente que proporcionasse a proximidade em SO_3 em relação ao cimento 4, utilizando-se o método descrito no ponto 3.3.3. Desta forma pretendia-se eliminar uma variável, $\%\text{SO}_3$, no ensaio em que é utilizado.

4.3.3.2 Caracterização mineralógica por DRX

Estão presentes na tabela 4.18 os teores mineralógicos, dos cimentos de 3 e 4, obtidos por difração da raio-X.

Tabela 4.18 – Análise mineralógica dos cimentos 3 e 4 por DRX

Designação		Cimento 3	Cimento 4
Composição (%)	C ₃ S (M3)	50,12	27,57
	C ₃ S (M1)	15,31	27,14
	C ₃ S (total)	65,43	54,71
	C ₂ S (β)	9,87	23,41
	C ₄ AF	11,15	10,32
	C ₃ A	3,27	2,25
	Cal livre	0,65	0,88

Confirma-se por esta análise a proximidade pretendida em termos mineralógicos dos cimentos 3 e 4 em relação aos cimentos 1 e 2, conforme anteriormente explicitado.

4.3.3.3 Caracterização Física

Determinação da massa volúmica

Na tabela 4.19 apresentam-se as massas volúmicas dos cimentos 3 e 4, que apesar da diferença nesta característica, entre eles, provocada pela maior adição de gesso ao cimento 3 em relação ao cimento 4, eliminando uma variável ao ensaio, o teor em SO₃, cumprem ambos os requisitos estabelecidos de serem superiores a 3,05 g/cm³.

Tabela 4.19 – Massa volúmica dos cimentos 3 e 4

Designação		Cimento 3	Cimento 4
Avaliação	Massa (g)	65,09	65,48
	Volume (cm ³)	20,90	20,70
	Massa volúmica ($\frac{g}{cm^3}$)	3,11	3,16

Determinação da superfície específica

Está presente na tabela 4.20, a superfície específica determinada para os cimentos 3 e 4.

Tabela 4.20 – Blaine dos cimentos 3 e 4

Designação	Cimento 3	Cimento 4
Blaine ($\frac{cm^2}{g}$)	3927	3483

Os cimentos 3 e 4, utilizados ambos no mesmo ensaio, apresentam diferença nesta característica, fator decorrente da adição de gesso posterior ao processo de moagem. Esta adição foi necessária de forma a aproximar os valores de SO₃ dos dois cimentos, eliminando uma

possível influência nas resistências mecânicas. O balanço efetuado ao cimento 3, onde se estabelece a dosagem de gesso a incorporar para aproximação do teor de SO_3 dos cimentos referidos, foi executado de forma semelhante ao utilizado para formulação de cimentos com diferentes teores de SO_3 , utilizados no ensaio da influência do teor em SO_3 nas resistências mecânicas. O cimento 3, antes do referido passo, apresentava uma superfície específica de 3574 cm^2/g . Efetivamente, a superfície específica do cimento em si permanece idêntica, ou seja, mantém-se a superfície de grão disponível para hidratação, o que se altera é a compacidade do material. Quer isto dizer que o aumento da distribuição de tamanhos de grão do cimento foi provocado pela adição do gesso, que, caracteristicamente, possui uma distribuição granulométrica diferente do cimento original, com consequência direta na avaliação da superfície específica. Pode então referir-se que a adição de gesso após moagem altera a compacidade do cimento, observando-se que a superfície específica deste aumenta proporcionalmente com a quantidade adicionada deste constituinte. (Coutinho A. S., 1998)

Determinação Granulométrica

Relativamente aos cimentos 3 e 4, utilizados na avaliação da influência das fases mineralógicas do C_3S nas resistências mecânicas, a diferença granulométrica apresentada, figura 4.10, entre estes chega aos 2%, não originando diferenças significativas nas referidas resistências. Este facto demonstra aptidão das amostras preparadas para a execução dos posteriores passos experimentais e que a metodologia antecedente decorreu corretamente.

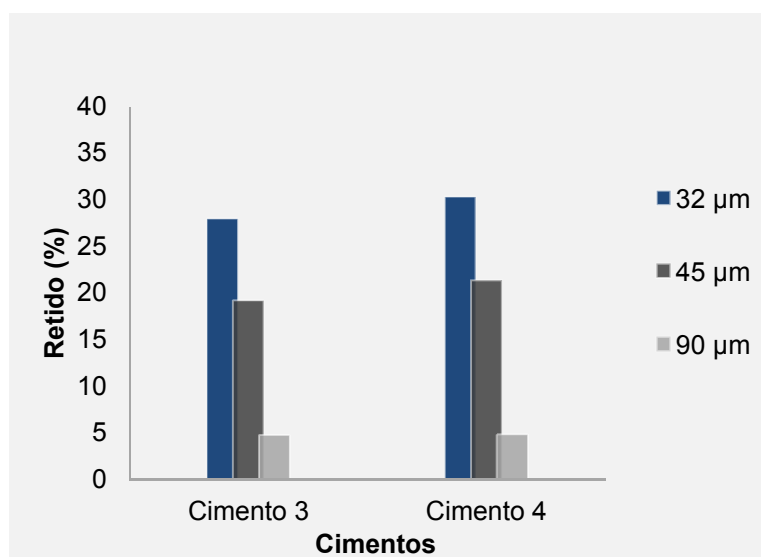


Figura 4.10 – Análise granulométrica dos cimentos 3 e 4

Está presente em anexo II a tabela 0.2 com os resultados referentes à determinação da granulometria por peneiração por jato de ar, utilizados para construção do gráfico 4.10.

4.3.3.4 Resistência à Flexão

Apresenta-se seguidamente, na tabela 4.21 e gráfico da figura 4.11, os resultados para a resistência à flexão obtidos neste ensaio.

Tabela 4.21 – Resistência à flexão para os cimentos com diferente teor em fase mineralógica M1 do C₃S

Designação		Resistência à Flexão (MPa)	
		Cimento 3	Cimento 4
Idade (dias)	2	5,0	5,2
	7	7,6	7,6
	28	8,6	8,4

Para as idades consideradas, a resistência a flexão observada, figura 4.10, para os intervenientes neste estudo, não apresentam diferenças significativas, fixando-se esta no máximo de 0,2 MPa.

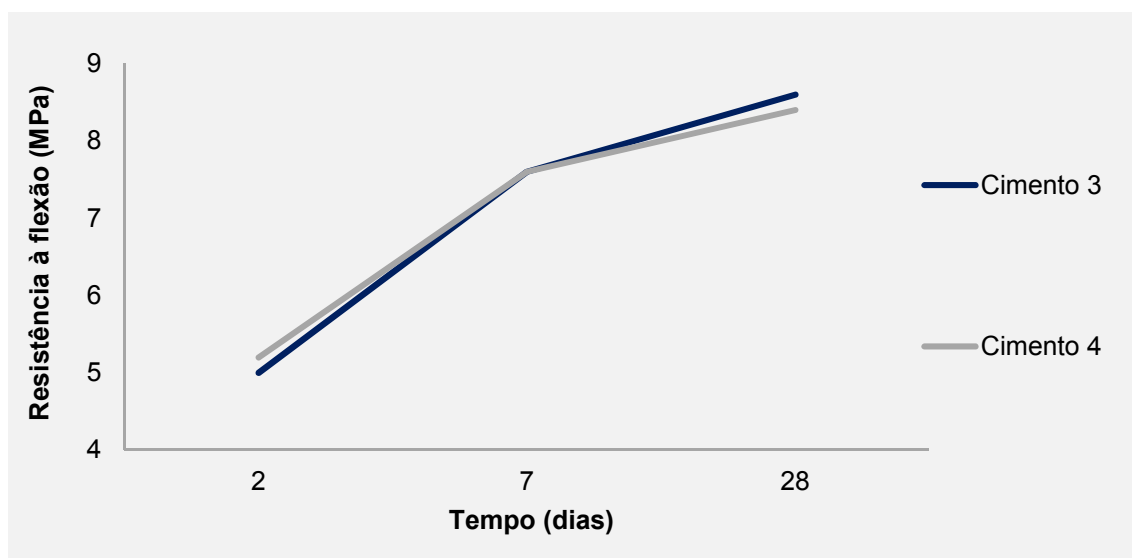


Figura 4.11 – Resistência à flexão para os cimentos com diferente teor em fase mineralógica M1 do C₃S

4.3.3.5 Resistência à Compressão

Estão presentes na tabela 4.22 e figuras 4.12 e 4.13 os resultados decorrentes do estudo realizado à influência de fases mineralógicas do C₃S do cimento na resistência à compressão.

Tabela 4.22 – Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor em fase mineralógica M1 do C₃S

Designação		Resistência à Compressão (MPa)	
		Cimento 3	Cimento 4
Idade (dias)	2	26,4	28,6
	7	44,5	43,5
	28	55,6	53,6

Pela observação dos resultados no gráfico da figura 4.12, comprova-se que o cimento 4, com maior teor de fase M1, apresenta uma resistência à compressão a dois dias superior à do cimento 3, com percentagem em M1 inferior. Aos 7 dias de hidratação já é perceptível o ganho de

resistência do cimento 3 em relação ao 4, finalizando os 28 dias previstos com superioridade nesta resistência.

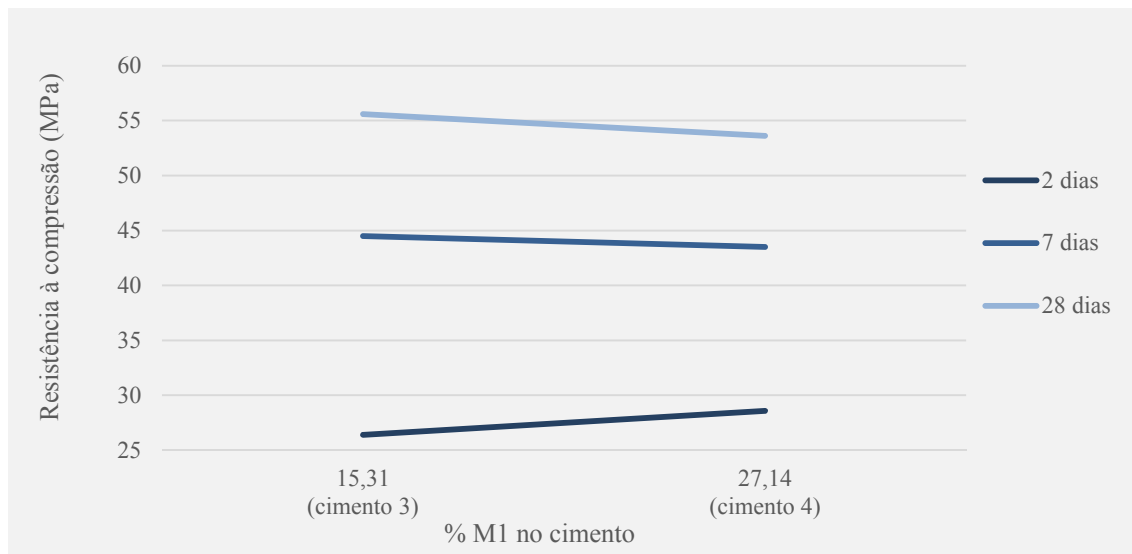


Figura 4.12 - Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor em fase mineralógica M1 do C₃S

Estes resultados, figura 4.13, corroboram o anunciado na revisão bibliográfica para esta fase mineralógica do C₃S, presente em 2.4.1, que refere a fase M1 como mais reativa que a M3, desenvolvendo por isso resistências iniciais mais rapidamente. A diferença na mineralogia e fases mineralógicas dos cimentos estudados neste ensaio proporciona os resultados observados. Seria de esperar que o cimento 3, com aproximadamente mais 11% de teor em C₃S que o cimento 4, e, sendo este mineral o de maior contribuição no ganho de resistências iniciais, apresentasse resultados superiores em comparação com um cimento com menos C₃S. Verifica-se, porém, que, em termos absolutos, o cimento 4 tem maior percentagem da fase mais reativa M1, proporcionando a aceleração da reação de hidratação, o que garante um ganho inicial considerável na resistência à compressão.

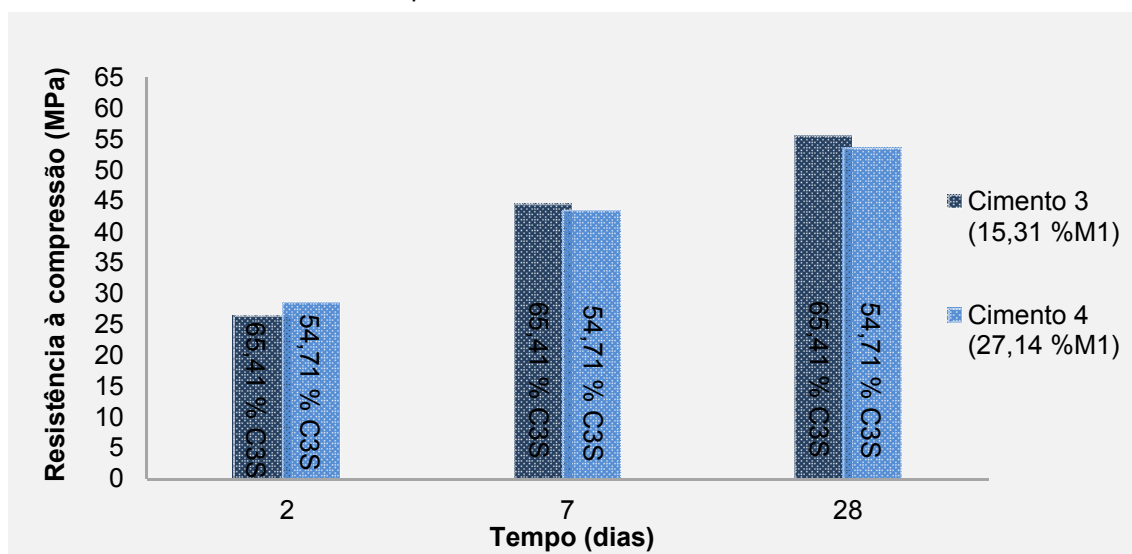


Figura 4.13 - Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor em fase mineralógica M1 do C₃S

5 Conclusões e Desenvolvimentos Futuros

5.1 Conclusões gerais

Atualmente, devido às exigências de mercado, torna-se necessário cumprir com determinados objetivos que promovem investigação em várias vertentes. Dentro destes objetivos, destaca-se a necessidade de conceção de materiais cimentícios, que para além de assegurarem as normas previstas, sejam fruto de um processo favoravelmente económico e se possível de melhor qualidade. Assim, no âmbito desta investigação estudaram-se os efeitos de determinadas características do cimento com vista a otimização das suas resistências mecânicas.

É necessário, antes de qualquer conclusão que possa vir a retirar-se de um determinado estudo, ter em conta as condições que se estabeleceram e a que a investigação está sujeita. Daqui se retira que uma determinada entidade fabril, como é o caso da CMP, é singular, como qualquer outra, nas características do seu processo produtivo e na qualidade de cimento que produz. Posto isto, a replicação de processos e condições de operação não é uma tarefa fácil, e os resultados desta investigação que serão úteis para a empresa em questão e poderão não sê-lo para outras.

Os resultados desta investigação dão resposta a algumas questões, mas levantam outras. Os produtos de algumas sondagens, relacionadas com as resistências mecânicas do cimento, dão lugar a respostas complexas que necessitam de aprofundamento e conhecimento de mecanismos e fenómenos que envolvem matérias ainda por compreender. Como cada passo, em direção ao conhecimento, é fundamental, espera-se que este tenha sido mais um.

5.2 Conclusões do estudo

Os ensaios realizados na presente dissertação promoveram, no seguimento do que se propôs inicialmente como objetivos, o estudo da influência de algumas características do cimento nas resistências mecânicas.

Os primeiros clínques colhidos e selecionados foram o 1 e 2. Submetidos estes ao processo de moagem para conceção de cimentos, realizados os ensaios propostos e analisados os resultados daí provenientes, surgiu interesse em avaliação do comportamento dos cimentos com diferentes percentagens de SO_3 . A razão que motivou este estudo complementar foi a diferença existente nos teores de SO_3 dos cimentos, utilizados no ensaio de influência da mineralogia nas resistências mecânicas. E desta forma determinar se a variação das resistências do primeiro ensaio se devia também ao facto do teor em SO_3 dos cimentos ter diferenças e não apenas à variação do C_3S . Este estudo foi promovido utilizando-se para isso o cimento 1, ao qual

foram adicionadas diferentes quantidades de gesso, de forma a obter variações desejadas no teor de sulfato.

Avaliados os resultados do ensaio complementar da influência do teor em SO_3 nas resistências mecânicas para um mesmo cimento, achou-se pertinente executar o ensaio que visa esclarecer a influência das fases monoclinicas M1 e M3 do C_3S nas resistências mecânicas. Este novo ensaio teve como objetivos perceber a influência referida, mantendo-se constantes os demais fatores que pudessem causar interferência na análise pretendida, e por outro lado confirmar/aprovar os resultados obtidos no primeiro ensaio.

Pela análise química de FRX efetuada aos cimentos, observam-se diferenças em K_2O -eq, fator com importância na hidratação dos cimentos, conforme exposto no subcapítulo 2.4.3. Consequentemente, os cimentos com maior percentagem em K_2O -equivalente, apresentam resistências mecânicas iniciais superiores, em detrimento dos que têm menor percentagem deste constituinte. Verifica-se também que os cimentos com menor percentagem neste equivalente, em relação aos que contém maior percentagem, apresentam resistências finais superiores.









Da análise efetuada aos cimentos utilizados, proporcionada pelos resultados dos ensaios realizados, pode concluir-se que:

- i. No passo de cozedura, ou clinquerização, os teores em SO_3 e MgO , têm influência direta na quantidade formada de fase M1 do C_3S presente no clínquer, em que valores mais altos do primeiro em relação ao segundo, conforme apresentado no ponto 2.4.1, originam maior percentagem desta fase.
- ii. Em relação à mineralogia dos cimentos, não são apenas as proporções de C_3S que coordenam uma maior resistência mecânica inicial, mas também, e não menos importante, a percentagem da fase mineralógica M1 presente desse mineral. Dos resultados conclui-se que esta fase mineralógica oferece uma maior reatividade na hidratação, acelerando-a, provocando um ganho considerável nas resistências mecânicas iniciais dos cimentos. Pôde observar-se que cimentos contendo até cerca de 11% mais de C_3S em relação a outros, não apresentaram resistências mecânicas iniciais superiores, sendo que com os cimentos de C_3S mais baixo se obtiveram resistências mais elevadas por terem, em valor absoluto, maior quantidade da fase M1 deste mineral.
- iii. Um teor mais elevado em SO_3 no cimento, mantendo-se constante outros fatores, proporciona a aceleração nas reações de hidratação, garantindo um ganho superior nas resistências mecânicas iniciais. Por outro lado, verifica-se uma redução das resistências mecânicas desse cimento em idades mais longas, comparativamente aos outros, dentro do mesmo ensaio.
- iv. Verifica-se ainda que o teor em K_2O -equivalente, é um fator que afeta as resistências mecânicas, quer em idades iniciais quer a longo prazo, incrementando as primeiras e reduzindo as segundas.

- V. Mantendo-se constantes determinadas características físicas dos cimentos, é possível obterem-se diferentes amplitudes em termos de ganho de resistências mecânicas, tanto a idades iniciais como finais, alterando-se a composição mineralógica e química das amostras.

O estudo da otimização de resistências mecânicas deve-se à necessidade de garantir valores iniciais ou finais mais altos. O primeiro revelou-se não coexistir com o segundo, quer isto dizer que não foi possível neste estudo, obter-se um cimento que comparativamente a outros e mantendo-se outras características controladas, seja o mais resistente final e inicialmente. Assim sendo, e com base nos resultados dos ensaios realizados, pode otimizar-se um cimento quanto às suas resistências mecânicas, dependendo da idade, produzindo-se uma amostra com as seguintes características:

Tabela 5.1 – Características a otimizar num cimento para obter as resistências mecânicas desejadas

Designação	Efeito verificado nas Resistências Mecânicas	
Idade	Iniciais	Finais
C_3S_M1		
C_3S_M3		
SO_3		
Álcalis		

Finalmente se conclui que a otimização das resistências mecânicas do cimento é devida a diversos fatores inerentes ao processo de fabrico, havendo a possibilidade de melhorar a performance deste material com a alteração de, entre outros fatores não estudados neste trabalho, a sua mineralogia, as fases mineralógicas do C_3S e a composição química como é caso o SO_3 e álcalis.

5.3 Propostas para desenvolvimentos futuros

No universo de características com possibilidade de estudo a nível das resistências mecânicas dos cimentos, apresentam-se algumas propostas para desenvolvimentos futuros, e que poderão de alguma forma complementar ou dar continuidade à presente investigação:

- Seria pertinente investigar as consequências noutras propriedades dos cimentos, proporcionadas por diferentes percentagens de fases mineralógicas do C_3S , como é o caso dos tempos de presa, expansibilidade e calor de hidratação,
- A avaliação da influência de diferentes formas hidratadas do gesso na hidratação e, consequentemente, nas resistências mecânicas do cimento. O mesmo ensaio

poderia ser feito com alguns subprodutos de outras indústrias com composição semelhante ao gesso (sulfogesso, fosfogesso, etc.), com consequente avaliação de impacto económico e ambiental da incorporação destes materiais no processo produtivo.

- Ainda no âmbito de diferentes fases mineralógicas presentes nos minerais do cimento, seria oportuno avaliar a influência das formas cúbica e ortorrômbica do C_3A nas resistências mecânicas, a curto e longo prazo.
- É de particular interesse, no contexto desta dissertação, estudar a influência dos parâmetros de condução do forno na composição do clínquer.
- É importante relativizar a presença de diferentes teores em álcalis nos cimentos através da investigação da sua influência nas resistências mecânicas e químicas.

Referências Bibliográficas

- Albers A.; Melchiades F.; Machado R.; Baldo J.; Boschi A. (2002). *Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X*. Universidade Federal de S. Carlos.
- Albuquerque P.; Krahenbuhl M. (s.d.). *Método Alternativo para Determinação da Massa Específica dos Sólidos*. Campinas. Obtido de <http://www.fec.unicamp.br/~pjra/Arquivo6.pdf>
- Arapí E.; Pinguli R.; Kola J.; Juka B. (2014). Clinker grinding test in laboratory ball mill using clinker burning with pet-coke and coal. *International Refereed Journal of Engineering and Science*, vol. 3, n. 9, p. 30-34.
- Barron, A. R. (2010). *Chemical composition of Portland Cement* (Vol. 19). USA: The Connexions Project.
- Belmonte, E. P. (2005). *Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- Bentz D. P.; Haecker C. J. (1999). An Argument for using Coarse Cements in High Performance Concretes. *Cement and Concrete Research*, n.29.
- Bogue, R. H. (1955). *The chemistry of Portland Cement* (2 nd ed.). Reinhold Publishing Corporation.
- Campbell, D. H. (1999). Microscopical examination and interpretation of Portland cement and clínquer. *Portland Cement Association* (2º ed.).
- Centurione, S. L. (1999). *A mineralização do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil.
- Coutinho, A. S. (1988). *Fabrico e Propriedades do betão* (Vol. 1). LNEC.
- Coutinho, A. S. (1998). *Fabrico e propriedades do Betão* (Vol. 1). Lisboa: Laboratório de Engenharia Civil de Lisboa.
- Coutinho, J. S. (1997). A contribution for concrete durability. (H. B. Mahmud, Ed.) *Proceedings Fifth International Conference on Concrete Engineering and Technology*.
- Coutinho, J. S. (1999). *Materiais de Construção 1, Agregados para argamassas e Betões*. Faculdade do Porto, Porto.

- Coutinho, J. S. (2002). *Materiais de construção 2 - 1ª parte - Ligantes e caldas*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Coutinho, J. S. (2006). *Materiais de construção 1, 1ª Parte-Ligantes e Caldas* (Vol. 2). Porto: Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia.
- Duda, W. H. (1977). *Cement Data Book*. Wiesbaden und Berlin: Bauverlag GmbH.
- FLSmith. (2007). Quality of Cement. *The International Cement Production Seminar, Lecture: 06-04*.
- Frigione G.; Zenone F.; Esposito M. (1983). The effect of chemical composition on Portland cement clinker grindability. *Cement and Concrete Research*, vol. 13, n. 4.
- Gobbo, L. A. (2003). *Os compostos do clínquer portland: sua caracterização por difração de Raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil.
- Griesser, A. (2002). *Cement-superplasticizer interactions at ambient temperatures. Rheology, phase composition, pore water and heat of hydration of cementitious systems*. Tese de Doutorado, ETH, Zurich, Suíça.
- Guinier A.; Regourd M. (1975). Cristallochimie de constituants du clinker de ciment Portland. *Revue des Matériaux*, pp. 201-215.
- Hahn T., Eysel W., Woerman E. (1969). *Chemical and structural investigations of solid solution of tricalcium silicate* (9 ed., Vol. 22). Zement-Kalk-Gips.
- Halaweh, M. (2006). *Effect of alkalis and sulfates on Portland cement Systems*. University of South Florida, Tese de Doutorado, Florida.
- Hill, E. (2009). Cement Technology Roadmap 2009. Em I. Publications (Ed.), *OECD/IEA and The World Business Council for Sustainable Development*. Paris: Corlet. Obtido em 18 de Junho de 2015
- Hooton R. D.; Boyd A. J.; Bhadkamkar D. D. (2005). Effect of Cement Fineness and C3S Content on Properties of Concrete. *Portland Cement Association, R&D No. 2781*.
- I. Older; R. Wonnemann. (1983). Effect of alkalies on portland cement hydration. *I. Alkali oxides incorporated into the cristalline lattice of clinker minerals. Cement and Concrete Research*, vol. 13, p. 477-482.
- Ichikawa M.; Kanaya M. (1997). Effects of minor components and heating rates on the fine textures of alite in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, vol. 17, n. 7, pp. 1123-1129.

- John Newman, Ban Seng Choo. (2003). *Advanced Concrete Technology* (1 ed.). (B.-H. Elsevier, Ed.) Oxford.
- Jolicoeur C.; Simard M. (1998). Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete Composites*, vol. 20, pp. 87-101.
- L. Xuerun; X. Wenlong; W. Shaopeng; T. Mingliang; S. Xiaodong. (2014). Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker : Formation of clinker phases and alite polymorphism. *Construction and Building Materials*, (pp. 182-192).
- Luiza Pastor, A. J. (2012). Base para a Construção do Desenvolvimento. *Encontro da Indústria para a Sustentabilidade* (p. 17). Brasília: Confederação Nacional da Indústria, CNI. Obtido em 12 de Abril de 2015
- Maki I.; Goto K. (1982). Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker. *Cement Concrete Research*.
- Mansur, H. (2006). *Fabricação de biocerâmica de matriz porosa com estrutura em alumina, recobrimento superficial de fosfato de cálcio e zinco incorporado à superfície*. Universidade Federal de Minas Gerais.
- Mohamed Aldieb, Hesham Ibrahim. (2010). Variation of Feed Chemical Composition and Its Effect on Clinker Formation - Simulation Process. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, II*, p. 2.
- Mullick, A. K. (2007). Performance of concrete with binary and ternary cement blends. *The Indian Concrete Journal*, p. 15-22.
- Neville, A. M. (1995). *Properties of concrete* (4th and final ed.). Harlow, Essex: Longman.
- NP.EN.196-1. (2006). *Determinação das resistências mecânicas* (3 ed.). CEN-Comité Européu de Normalização.
- NP.EN.196-6. (2010). *Determinação da Finura* (2 ed.). CEN-Comité Européu de Normalização.
- NP.EN.197-1. (2012). *Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes* (2 ed.). CEN-Comité Européu de Normalização.
- Programa de Formação continuada dos quadros da Secil.
- Regourd M.; Bigare M.; Guinir A. (1992). Synthesis and cristallographic investigation of some belites. In: *Symposium on the chemistry of cement, 9 th*. New Delhi.

- Regourd M.; Boikova A. I. (1992). Polymorphism and Structure of Portland phases. Proc. Of the 9th ICCI Part II: Chemistry, Structure, Properties and Quality of Clinquer. *The National Council for Cement Building Materials*, 1, p. 3. New Delhi.
- Rocha A.; Nunes R.; Hirsch T. (2009). *Comparação entre difração de raios X e "método do furo cego" para medição de tensões residuais em barras cilíndricas*. Laboratório de Conformação Mecânica, Rio Grande do Sul.
- S., C. J. (1999). *Materiais de Construção 1, Agregados para argamassas e Betões*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Saksit P.; Wanjana W. (2008). Influence of polycarboxylate-base superplasticizers on physico-chemistry of cement paste for use in self-consolidating concrete (SCC). *The 3rd ACF International Conference - ACF/VCA*, (pp. 607-618).
- Skalny, J.; Marchand, J.; Odler, I. (2002). *Sulfate Attack on Concrete*. Spon Press, New York.
- Smaoui N.; Bérubé M.A.; Fournier B.; Bissonnette B.; Durand B. (2005). Effects of alkali addition on the mechanical properties and durability of concrete. *Cement and Concrete Research*, pp. 203 - 212.
- Taylor, H. F. (1997). *Cement Chemistry* (2nd ed.). London: Thomas Telford Publishing.
- V. Michaud; R. W. Suderman. (December de 1999). Anhydrite in high sulfur trioxide(SO₃)/alkali clinkers: Dissolution kinetics and influence on concrete durability. *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 21, pp. 196-201.
- Vieira, M. (2008). *Betões autocompactáveis: Reologia do Betão no estado fresco*. Instituto Superior Técnico, Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil, Lisboa.
- Wang A.; Zhang C.; Ningsheng Z. (1999). The Theoretic Analysis of the Particle Size Distribution of Cement System on the Property of Cement. *Cement and Concrete Research*, n. 29.
- Y. Kihara; A. F. Battagin; V. A. Zampieri; S. L. Centurione; M. A. Pecchio. (1990). A microscopia do cimento Portland e seus benefícios tecnológicos. *In: Congresso Brasileiro de Cimento*, 2º ed. São Paulo.
- Zajac M.; Le Saout G.; Lothenbach B. (2014). Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement & Concrete Composites*.

Anexo I

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimento corrente)		Composição (percentagem em massa ^{a)}											Constituintes adicionais minoritários
			Constituintes principais											
			Clinker	Escória de alto forno	Silica de fumo	Pozolana		Cinza volante		Xisto cozido	Calcário			
						natural	natural calcinada	siliciosa	calcária					
			K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	L	LL		
CEM I	Cimento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM II	Cimento Portland de escória	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cimento Portland de silica de fumo	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cimento Portland de pozolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5	
	Cimento Portland de cinza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5	
	Cimento Portland de xisto cozido	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5	
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5	
	Cimento Portland de calcário	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5	
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Cimento Portland composto ^{c)}	CEM II/A-M	80-88	<----- 12-20 ----->									0-5	
		CEM II/B-M	65-79	<----- 21-35 ----->										
CEM III	Cimento de alto-forno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM IV	Cimento pozolânico ^{c)}	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	<----- 36-55 ----->					-	-	-	0-5	
CEM V	Cimento composto ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	-	<----- 31-49 ----->			-	-	-	-	0-5	

a) Os valores do Quadro referem-se à soma dos constituintes principais e dos adicionais minoritários.

b) A incorporação de silica de fumo é limitada a 10 %.

c) Nos cimentos Portland compostos CEM II/A-M e CEM II/B-M, nos cimentos pozolânicos CEM IV/A e CEM IV/B e nos cimentos compostos CEM V/A e CEM V/B os constituintes principais, além do clínquer, devem ser declarados na designação do cimento (como exemplo, ver secção 8).

Figura 0.1 – Os 27 produtos dos cimentos correntes.

Anexo II

Tabela 0. 1 - Análise granulométrica dos cimentos 1 e 2

Designação		Cimento 1	Cimento 2
Resíduo (%)	32 µm	31,37	32,32
	45 µm	22,60	23,40
	90 µm	4,12	5,08

Tabela 0. 2 - Análise granulométrica dos cimentos 3 e 4

Designação		Cimento 3	Cimento 4
Resíduo (%)	32 µm	27,84	30,17
	45 µm	19,10	21,29
	90 µm	4,76	4,82

Tabela 0. 3 - Análise granulométrica dos cimentos de I a VIII com diferente mineralogia

Designação		Cimento I	Cimento II	Cimento III	Cimento IV	Cimento V	Cimento VI	Cimento VII	Cimento VIII
Resíduo (%)	32 µm	31,37	31,47	31,51	31,75	31,80	31,99	32,30	32,32
	45 µm	22,60	22,94	23,04	23,14	23,15	23,21	23,35	23,40
	90 µm	4,12	4,31	4,57	4,57	4,70	4,74	4,82	5,08

Tabela 0. 4 - Análise granulométrica dos cimentos com diferente teor em SO₃

Designação		Cimento S1	Cimento S2	Cimento S3	Cimento S4
Resíduo (%)	32 µm	31,37	31,12	31,17	31,36
	45 µm	22,60	21,90	21,81	21,81
	90 µm	4,12	4,01	3,88	3,74

Tabela 0. 5 - Resistência à flexão para os cimentos com diferente teor mineralógico

Designação		Resistência à Flexão (MPa)							
		Cimento I	Cimento II	Cimento III	Cimento IV	Cimento V	Cimento VI	Cimento VII	Cimento VIII
Idade (dias)	2	3,8	4,6	4,7	4,7	4,6	5,2	4,8	4,9
	7	6,3	6,5	7,2	6,3	6,2	6,8	6,9	6,7
	28	7,8	7,7	8,0	7,3	7,2	8,1	7,4	7,3

Tabela 0. 6 - Resistência à compressão para os cimentos com diferente teor mineralógico

Designação		Resistência à Compressão (MPa)							
		Cimento I	Cimento II	Cimento III	Cimento IV	Cimento V	Cimento VI	Cimento VII	Cimento VIII
Idade (dias)	2	17,6	22,6	23,4	23,2	24,9	24,2	26,0	27,6
	7	41,5	41,1	40,9	40,0	41,5	41,1	41,2	38,1
	28	60,4	53,6	54,3	52,3	53,4	52,0	51,9	45,3